



**You have downloaded a document from  
RE-BUS  
repository of the University of Silesia in Katowice**

**Title:** Krystalizacja kierunkowa i realna struktura monokryształów roztworów stałych  $\text{Co}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{Si}_2$

**Author:** Wojciech Gurdziel

**Citation style:** Gurdziel, Wojciech. (2018). Krystalizacja kierunkowa i realna struktura monokryształów roztworów stałych  $\text{Co}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{Si}_2$ . Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersYTET ŚLĄSKI  
W KATOWICACH



Biblioteka  
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki  
i Szkolnictwa Wyższego

**UNIwersYTET ŚLĄSKI**  
**WYDZIAŁ INFORMATYKI I NAUKI O MATERIAŁACH**  
**INSTYTUT NAUKI O MATERIAŁACH**  
**ZAKŁAD KRYSTALOGRAFII**

mgr Wojciech Gurdziel

# **ROZPRAWA DOKTORSKA**

**Krystalizacja kierunkowa i realna struktura  
monokryształów roztworów stałych  $\text{Co}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{Si}_2$**

*Promotor: dr hab. Zygmunt Wokulski, em. prof. UŚl*

*Chorzów, 2018*

*Karolinie, Annie i Aleksandrze*

*Chciałbym w pierwszej kolejności złożyć serdeczne podziękowania mojemu promotorowi dr hab. Zygmuntowi Wokulskiemu em. prof. UŚL za opiekę naukową, poświęcony czas i wszechstronną pomoc, a także za niemierzalne pokłady cierpliwości, życzliwości i wyrozumiałości.*

*Do powstania rozprawy przyczyniło się wiele osób, wśród których chciałbym wymienić: dr hab. Krystynę Wokulską, dr hab. Włodzimierza Bogdanowicza, dr Grzegorza Dercza i dr inż. Roberta Paszkowskiego. Tym oraz wielu innym osobom, jestem ogromnie wdzięczny za serdeczność, wszelką udzieloną pomoc i wiarę w końcowy sukces. Zarazem dziękuje też wszystkim pracownikom i doktorantom Instytutu Nauki o Materiałach za życzliwość i nieocenione wsparcie.*

*Szczególne podziękowania kieruję do pracowników Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu. Chciałbym podziękować Pani mgr Barbarze Cendlewskiej i dr Czesławowi Sułkowskiemu za pomoc przy wykonaniu pomiarów temperaturowych i pomoc w analizie uzyskanych wyników.*

*Chciałbym też podziękować rodzicom i żonie Karolinie za wiarę w końcowy sukces i cierpliwość.*

Imię i nazwisko autora rozprawy	mgr Wojciech Gurdziel
Imię i nazwisko promotora rozprawy	dr hab. Zygmunt Wokulski em. prof. UŚI
Wydział / Jednostka niebędąca Wydziałem	Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach
Dziedzina naukowa	Nauki Techniczne
Dyscyplina naukowa	Inżynieria Materiałowa
Tytuł pracy	Krystalizacja kierunkowa i realna struktura monokryształów roztworów stałych $\text{Co}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{Si}_2$

Niniejszym oświadczam, że zachowując moje prawa autorskie, udzielam Uniwersytetowi Śląskiemu nieodpłatnej licencji niewyłącznej do korzystania z ww. pracy bez ograniczeń czasowych, w następującym zakresie:

- rozpowszechniania pracy poprzez publiczne udostępnianie pracy w wersji drukowanej i elektronicznej, w taki sposób, aby każdy mógł mieć do niej dostęp w miejscu, w którym praca jest przechowywana tj.: w Archiwum Uniwersytetu Śląskiego lub w Bibliotece Uniwersytetu Śląskiego,
- rozpowszechniania pracy poprzez publiczne udostępnianie pracy w wersji elektronicznej w sieci Internet w domenie us.edu.pl oraz w innych serwisach internetowych, tworzonych z udziałem Uniwersytetu Śląskiego.

DATA .....

PODPIS AUTORA.....

# Spis treści

<b>1. WSTĘP.....</b>	<b>8</b>
<b>2. DIKRZEMKI – WPROWADZENIE .....</b>	<b>10</b>
2.1. OTRZYMYWANIE MONOKRYSTAŁÓW $\text{CoSi}_2$ .....	10
2.2. ZASTOSOWANIE DIKRZEMKÓW .....	12
<b>3. STRUKTURA KRystaliczna <math>\text{CoSi}_2</math> I <math>\text{NiSi}_2</math>.....</b>	<b>16</b>
<b>4. ANALIZA RÓWNOWAG FAZOWYCH.....</b>	<b>18</b>
4.1. CHARAKTERYSTYKA RÓWNOWAG FAZOWYCH W UKŁADZIE Co-Si .....	18
4.2. CHARAKTERYSTYKA RÓWNOWAG FAZOWYCH W UKŁADZIE Ni-Si .....	21
4.3. CHARAKTERYSTYKA RÓWNOWAG FAZOWYCH W UKŁADZIE Ni-Co-Si.....	23
<b>5. KRYSZTALIZACJA .....</b>	<b>26</b>
<b>6. TRANSPORT CIEPŁA I MASY.....</b>	<b>32</b>
<b>7. METODY OTRZYMYWANIA MONOKRYSTAŁÓW .....</b>	<b>36</b>
7.1. METODA BRIDGMANA .....	36
7.2. METODA CZOCHRALSKIEGO .....	38
<b>8. TEZA PRACY.....</b>	<b>41</b>
<b>9. CELE BADAWCZE .....</b>	<b>42</b>
<b>10. TECHNOLOGIA OTRZYMYWANIA .....</b>	<b>43</b>
10.1. KRZEM.....	43
10.2. KOBALT.....	44
10.3. NIKIEL.....	45
<b>11. PRZYGOTOWANIE SKŁADNIKÓW .....</b>	<b>46</b>
<b>12. CHARAKTERYSTYKA STANOWISKA WZROSTOWEGO .....</b>	<b>49</b>
<b>13. TECHNIKA BRIDGMANA.....</b>	<b>52</b>
<b>14. TECHNIKA CZOCHRALSKIEGO.....</b>	<b>54</b>
<b>15. PRZYGOTOWANIE PRÓBEK DO BADAŃ.....</b>	<b>56</b>
<b>16. OMÓWIENIE METOD BADAWCZYCH.....</b>	<b>58</b>
16.1. METALOGRAFIA .....	58
16.2. RENTGENOWSKIE METODY BADAŃ.....	59
16.2.1. Rentgenowska analiza fazowa .....	60
16.2.2. Technika Lauego .....	62
16.3. POMIAR MIKROTWARDOŚCI.....	63
16.4. OPORNOŚĆ WŁAŚCIWA.....	64
16.5. POMIAR TERMOSIŁY.....	65
16.6. POMIAR CIEPŁA WŁAŚCIWEGO .....	65
<b>17. WYNIKI BADAŃ.....</b>	<b>67</b>
17.1. METALOGRAFIA .....	67
17.1.1. Mikrostruktura monokrystałów otrzymanych techniką Bridgmana .....	67
17.1.2. Mikrostruktura monokrystałów otrzymanych techniką Czochralskiego .....	72
17.1.3. Podsumowanie .....	76
17.2. MIKROANALIZA SKŁADU CHEMICZNEGO .....	77
17.2.1. Monokrystały otrzymane techniką Bridgmana .....	78
17.2.2. Monokrystały otrzymane techniką Czochralskiego .....	82
17.2.3. Podsumowanie .....	86
17.3. RENTGENOWSKA ANALIZA SKŁADU FAZOWEGO.....	87

17.3.1.	Analiza fazowa monokryształów otrzymanych techniką Bridgmana.....	87
17.3.2.	Monokryształy otrzymane techniką Czochralskiego.....	92
17.3.3.	Podsumowanie .....	97
17.4.	RENTGENOWSKA ANALIZA TECHNIKĄ LAUEGO.....	98
17.4.1.	Monokryształy otrzymane techniką Bridgmana .....	99
17.4.2.	Monokryształy otrzymane techniką Czochralskiego.....	101
17.4.3.	Podsumowanie .....	103
17.5.	MIKROTWARDOŚĆ.....	104
17.5.1.	PODSUMOWANIE .....	106
17.6.	OPORNOŚĆ WŁAŚCIWA.....	107
17.6.1.	PODSUMOWANIE .....	113
17.7.	TERMOSIŁA.....	114
17.7.2.	PODSUMOWANIE .....	120
17.8.	CIEPŁO WŁAŚCIWE.....	120
17.8.1.	Podsumowanie .....	122
<b>18.</b>	<b>PODSUMOWANIE I DISKUSJA WYNIKÓW .....</b>	<b>123</b>
<b>19.</b>	<b>WNIOSKI.....</b>	<b>128</b>
<b>20.</b>	<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>129</b>

# **Część literaturowa**



## 1. Wstęp

Rozwój przemysłu półprzewodnikowego a zarazem postęp prac badawczych w zakresie ciała stałego związany jest z poszukiwaniem zaawansowanych technologicznie materiałów. Na tę tematykę można spojrzeć na dwa sposoby. Na dzień dzisiejszy mamy coraz większe wymagania co do otaczającej nas materii i tworzymy związki składające się z wielu składników. Tworząc materiały składające się z kilku a nawet kilkudziesięciu składników napotykamy trudności wynikające z korelacji pomiędzy poszczególnymi składnikami. Zależności pomiędzy poszczególnymi komponentami pociągają za sobą wzrost komplikacji technologicznych oraz towarzyszące temu niespodziewane zjawiska fizykochemiczne występujące w materiałach. Takie podejście do tworzenia materiałów jest złożone a nierzadko daje niezamierzone, zaskakujące efekty. Drugie aspekty tego zagadnienia może się wydawać mniej skomplikowane. W głównej mierze polega na zaprojektowaniu materiałów o niewielkim stopniu skomplikowania z możliwą ich dalszą ewolucją w oparciu o inne składniki, która to w konsekwencji może prowadzić do uzyskania układów bardziej złożonych i jednocześnie trudniejszych do interpretacji w aspekcie ich realnej struktury. Wspomniane drogi postępowania poparte dogłębną analizą literaturową są równoważne, jednak pierwszy sposób posiada znamiona pewnej losowości natomiast druga droga pozwala na stopniowe zgłębianie danego zagadnienia i tematyki co w efekcie daje nam dokładniejszą i bardziej rzeczową wiedzę w zakresie rozpatrywanego problemu naukowego. Autor niniejszej dysertacji przeprowadził swoje badania w oparciu o drugą z opisanych ścieżek poznawczych uważaną przez wielu autorów za bardziej odkrywczą, logiczną i zrozumiałą.

Monokryształ jest niezbędny do poznania i zrozumienia zjawisk zachodzących w materiale. Bardzo często posługując się polikrystalicznymi postaciami materiału docieramy do granicy zrozumienia jego struktury. Dopiero otrzymanie materiału w postaci monokrystalicznej pozwala nam w pełni wyjaśnić zjawiska zachodzące w strukturze tego

materiału. Posiadając wiedzę o strukturze materiału w postaci monokrystalicznej jest nam dużo łatwiej ocenić zarówno przydatność technologiczną materiału jak i określić jego granice zastosowania.

Z uwagi na fakt, że materiał w postaci monokrystalicznej jest stosunkowo trudno otrzymać to historia monokryształizacji nie jest długa. Uwzględniając przemysłowe techniki otrzymywania materiałów monokrystalicznych to początki metod hodowli monokryształów sięgają przełomu XIX i XX. Okres ten był pełen różnych rozwiązań, których zadaniem było otrzymywanie materiałów monokrystalicznych. Część z tych pomysłów nie sprawdziła się, jednak były i takie, które stały się podwaliną rozwoju elektroniki. Na szczególną uwagę zasługuje metoda Czochralskiego [1], której twórcą był prof. Jan Czochralski oraz druga metoda również nosząca swoją nazwę od nazwiska jej twórcy, metoda Bridgmana [2]. Metody Czochralskiego i Bridgmana otrzymywania monokryształów stały się pewnego rodzaju bazą i inspiracją dla powstających rozwiązań technologicznych w zakresie monokryształizacji (Kyropoulos [3], Stockbarger [4], Pfann [5] i in.). Jednakże należy jednoznacznie podkreślić, że dzisiejsze techniki otrzymywania monokryształów opierają się głównie na rozwiązaniach zaproponowanych przez Czochralskiego i Bridgmana.

Przedmiotem niniejszej pracy jest otrzymanie i analiza realnej struktury monokryształów  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2$  z wykorzystaniem metody Bridgmana i metody Czochralskiego.

Rozprawa została podzielona na dwie części. Część literaturowa, zawierająca podstawy teoretyczne dotyczące technik wzrostu monokryształów oraz podstaw fizykochemicznych dotyczące procesów krystalizacji. Część ta zawiera również opis istotnych parametrów charakteryzujących badane struktury materiałów i procesów jakie występują podczas monokryształizacji. Druga część nazwana częścią eksperymentalną jest opisem zastosowanych procedur doświadczalnych użytych podczas otrzymywania materiałów a także zawiera wyniki przeprowadzonych obserwacji badawczych i ich analizę.

## 2. Dikrzemki – wprowadzenie

### 2.1. Otrzymywanie monokryształów $\text{CoSi}_2$

Pierwsze prace, mające na celu otrzymanie masywnych monokryształów  $\text{CoSi}_2$  prowadził zespół badawczy pod kierunkiem Kosołapowej [6]. Kosołapowa prowadziła monokrystalizację  $\text{CoSi}_2$  techniką Czochralskiego. Proces krystalizacji prowadzono w piecu indukcyjnym z grafitowymi elementami grzejnymi w atmosferze ochronnej argonu (Ar). Wsad, składający się z kobaltu i krzemu o czystości nie niższej niż 3N8 (99,98%) umieszczano w tyglach z tlenku aluminium lub tlenku berylu. Jako zarodki używano zorientowanych niewielkich monokryształów krzemu (Si) otrzymanych techniką Bridgmana. Podczas procesu krystalizacji stosowano niewielkie prędkości wyciągania, nie przekraczające 0,5 mm/min, natomiast prędkość obrotowa wyciąganego monokryształu wynosiła 60 obr/min. W wyniku przeprowadzonych krystalizacji otrzymywano monokryształy o średnicach od 10 mm do 20 mm i długościach maksymalnie 100 mm. Otrzymane monokryształy charakteryzowały się niską jakością wynikającą ze znacznego zdefektowania ich struktury i rozbudowanej struktury komórkowej. Badania Kosołapowej potwierdził Frolov z współpr. [7] powtarzając uzyskane wcześniej wyniki i potwierdzając możliwość otrzymania monokryształów  $\text{CoSi}_2$  techniką Czochralskiego

Kolejne prace związane z otrzymywaniem monokryształów  $\text{CoSi}_2$  podjął Ditchek [8], który w swoich pracach także wykorzystywał technikę Czochralskiego. Ditchek w procesie monokrystalizacji  $\text{CoSi}_2$  wykorzystywał monokrystaliczne zarodki krzemowe (Si) otrzymane techniką Bridgmana. Procesy krystalizacji prowadził w piecu indukcyjnym, w ochronnej atmosferze argonu pod ciśnieniem 1 atmosfery. Prędkość wyciągania monokryształów z roztopu wynosiła 20 mm/h, natomiast prędkość obrotowa zarodki wynosiła 6 obr/min. Przy takich parametrach, otrzymane monokryształy miały średnicę około 25 mm i długość do

80 mm. Otrzymane monokryształy cechowały się dobrą jakością strukturalną, jednak nadal występowały obszary w których obserwowano strukturę komórkową i duże skupiska dyslokacji.

Do otrzymywania monokryształów  $\text{CoSi}_2$  wykorzystywano także technikę Bridgmana. Anongba i Steinemann [9] prowadzili monokryształizację  $\text{CoSi}_2$  techniką Bridgmana. Do monokryształizacji używali korundowych tygli w których umieszczali wsad składający się z kobaltu i krzemu. Kobalt (Co) miał czystość 3N (99,9%) natomiast czystość krzemu (Si) była 5N (99.999%). Proces krystalizacji prowadzili w piecu indukcyjnym w temperaturze około 1650K a atmosferę ochronną stanowiła próżnia rzędu  $10^{-3}\text{Pa}$ . Autorzy nie podają w swojej pracy prędkości wyciągania ani innych szczegółów procesu technologicznego. Dowiadujemy się natomiast, że otrzymany monokryształ  $\text{CoSi}_2$  posiadał orientację [113]. Autorzy stwierdzili, że otrzymany monokryształ nie był najlepszej jakości, występowały w nim duże ilości defektów strukturalnych.

Kolejne prace mające na celu otrzymanie monokryształów  $\text{CoSi}_2$  techniką Bridgmana prowadził Wokulski ze współpr. [10, 11]. Proces monokryształizacji prowadzono przy użyciu pieca indukcyjnego, w którym w uchwytach grafitowych umieszczono tygiel korundowy zawierający składniki o czystościach: Co - 3N7 (99,97%) i monokrystaliczny krzem (Si). Proces krystalizacji prowadzono w atmosferze ochronnej helu a po roztopieniu wsadu zastosowano przystanek ujednorodniający trwający 120 min. Po ujednorodnieniu tygiel z roztopem wyciągano z obszaru wysokiej temperatury z prędkościami 0,5 i 1 mm/min. Tak otrzymane monokryształy miały średnicę 15 mm i długość nie przekraczającą 35 mm. Podobnie, jak we wcześniejszych próbach otrzymania monokryształów  $\text{CoSi}_2$ , tak i w tym przypadku, otrzymane monokryształy nie były najlepszej jakości. Zaobserwowano występowanie struktury komórkowej i dużej ilości dyslokacji liniowych.

Podjmowano także próby otrzymania monokryształów  $\text{CoSi}_2$  metodą płynącej strefy (Floating Zone Method). Tsutsumi i współpracownicy [12] używając tej techniki otrzymali bardzo dobrej jakości monokryształy  $\text{CoSi}_2$ . Do otrzymania tych monokryształów wykorzystali krzem (Si) o czystości 5N i kobalt (Co) o czystości 4N w postaci prętów. Proces krystalizacji był prowadzony wewnątrz kolby kwarcowej wypełnionej argonem o czystości 5N. Pręty Co i Si stykały się ze sobą na całej swojej długości i były podgrzewane promieniowaniem podczerwonym aż do roztopienia. Strefa grzania przemieszczała się wzdłuż ułożonych prętów kilkakrotnie w celu ujednorodnienia powstającego roztworu. W wyniku tego procesu otrzymano pręty monokrystaliczne o średnicy około 10mm i długości około 70mm. Otrzymane monokryształy  $\text{CoSi}_2$  charakteryzowały się bardzo dobrą jakością strukturalną, i małą zawartością defektów typu chemicznego (domieszek). Tsutsumi wykorzystywał otrzymane monokryształy (as-grown) do badania zjawiska nadprzewodnictwa w monokryształach  $\text{CoSi}_2$  a także określenia przebiegu oporu właściwego  $\rho(T)$  w zakresie temperatur od  $0,70\text{ K}$  do  $300\text{ K}$ . Tsutsumi w swojej pracy wyznaczył temperaturę przejścia  $\text{CoSi}_2$  w stan nadprzewodzący równą  $T_C = 1,26\text{ K}$ .

## 2.2. Zastosowanie dikrzemków

Dirzemki są materiałami o szerokim spektrum zastosowań. Spotykamy się z nimi podczas procesów technologicznych związanych z obróbką mechaniczną i termiczną innych materiałów, a także jako materiały z których budowane są urządzenia elektroniczne [13]. Dikrzemki możemy podzielić na trzy grupy. Pierwsza grupa to materiały metaliczne np.:  $\text{CoSi}_2$ ,  $\text{NiSi}_2$  i  $\text{TiSi}_2$  [14]. Drugą grupę stanowią materiały posiadające właściwości półprzewodnikowe np.:  $\text{CrSi}_2$ ,  $\text{FeSi}_2$ , a trzecia grupa to materiały wysokotemperaturowe:  $\text{WSi}_2$ ,  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{TaSi}_2$  [15].

Krzemki i dikrzemki reprezentujące pierwszą grupę, czyli materiały o charakterze metalicznym należą do materiałów o wyjątkowo szerokim spektrum zastosowań. Głównym obszarem ich implementacji jest szeroko pojęta mikro i nanoelektronika. Stanowią one materiały, które znalazły zastosowanie w elektronice o różnym stopniu miniaturyzacji. Od układów składających się z kilku bramek logicznych do układów gdzie ilość elementów logicznych jest liczona w dziesiątkach czy milionach [16, 17]. Większość układów elektronicznych o różnym stopniu złożoności opiera się na monokrystalicznej postaci krzemu Si (111). Popularność krzemków i dikrzemków kobaltu i niklu wynika z tego, że w połączeniu z krzemem tworzą struktury krystaliczne, które w znaczącym stopniu współgrają ze strukturą czystego krzemu. W zaawansowanych układach elektronicznych materiały te powstają i są łączone ze sobą jako warstwy. Stosuje się różne techniki implementacji na krystalograficznie pokrewne podłoża, od osadzania z fazy gazowej poprzez chemiczne naparowywanie próżniowe do napyłania jonowego [18]. Najczęściej do nanoszenia warstw na podłoża używa się technik epitaksjalnych, np. Molecular Beam Epitaxy (MBE) [19]. Aby dopasować nanoszoną warstwę epitaksjalną do podłoża musimy dopasować możliwie najlepiej struktury krystaliczne tych materiałów. Takie dopasowanie ma na celu minimalizację naprężeń na granicach rozdziału faz podłoża i nanoszonej warstwy. Im współczynnik opisujący niedopasowanie pomiędzy sieciami krystalicznymi warstwy i podłoża jest mniejszy, tym otrzymana struktura jest bardziej stabilna mechanicznie. Graniczna wartość niedopasowania, nazywanego współczynnikiem niedopasowania sieciowego („mismatch”) ( $\eta$ ), wynosi 3% [20]. Powyżej tej wartości materiał bardzo szybko traci spójność na granicy podłoża i naniesionej warstwy. Współczynnik niedopasowania sieciowego  $\eta$  opisuje procentową różnicę pomiędzy wymiarem struktury atomowej podłoża w stosunku do wymiaru struktury atomowej materiału, który jest nanoszony na to podłoże. Dzięki temu, krzemki i dikrzemki o metalicznym charakterze znalazły szerokie zastosowanie

w zaawansowanej mikroelektronice. Bardzo dobrym przykładem jest  $\text{CoSi}_2$  gdzie  $\eta=1,2\%$  czy  $\text{NiSi}_2$  gdzie  $\eta=0,4\%$  [24]. Dzięki niskim współczynnikom niedopasowania sieciowego i wykorzystaniu technik nanoszenia warstw na wspomniane podłoża krzemowe powstają układy o wysokim stopniu zintegrowania (VLSI – Very Large Scale Integration) [21] lub ultra wysokim stopniu zintegrowania (ULSI – Ultra Large Scale Integration) [22]. Jednak nie wystarczy tylko zgodność strukturalna, równie ważne jest posiadanie przez nie odpowiednio niskiej wartości oporności właściwej oraz co jest związane z parametrem „mismatch” dobrą adhezję względem krzemu. Biorąc to pod uwagę w obszarze zainteresowań dzisiejszej mikroelektroniki pozostają głównie  $\text{NiSi}$  [24, 25] i  $\text{CoSi}_2$  [26, 27].

Druga grupa krzemków i dikrzemków, które posiadają właściwości typowe dla półprzewodników także znajduje szerokie zastosowanie w mikroelektronice [13]. Z tej grupy materiałów najczęściej badane są dikrzemki żelaza i chromu [28]. Znajdują one zastosowanie, podobnie jak materiały z pierwszej grupy, w złożonych układach elektronicznych jako elementy umożliwiające sterowanie układami logicznymi a także są wykorzystywane ich właściwości mające znaczenie w optoelektronice [29].

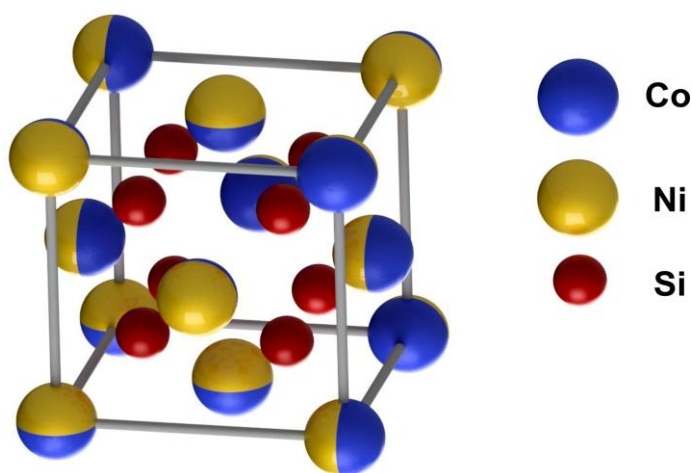
Do trzeciej grupy można zaliczyć dikrzemki metali wysokotopliwych takich jak: molibden, tytan, wolfram. Materiały te wyróżniają się temperaturami topnienia znacznie przekraczającymi 2000 K. Najlepszymi przykładami tego typu materiałów są dikrzemki molibdenu i wolframu ( $\text{MoSi}_2$  i  $\text{WSi}_2$ ) [30]. Dzięki stosunkowo prostej technologii otrzymywania, doskonałej odporności na działanie wysokich temperatur oraz odporności na działanie tlenu [31, 32] najczęściej stosuje się dikrzemek molibdenu. Szerokie zastosowanie dikrzemku molibdenu związane jest z jego niską wartością oporu właściwego [33] i niskim współczynnikiem rozszerzalności termicznej [34] oraz bardzo dużą odpornością na procesy utleniania.

Bez względu na grupę, do której możemy przypisać krzemki i dikrzemki są one również wykorzystywane, jako warstwy antykorozyjne [35, 36], zabezpieczające [37] czy też pasywujące [36, 38, 39] inne materiały. Mają też zastosowanie w materiałach kompozytowych [40, 41]. Obszar ich zastosowania jest na tyle szeroki, że tę grupę materiałów można spotkać w każdej gałęzi technologii a jedynym ograniczeniem możliwości aplikacyjnych są kwestie ekonomiczne.



### 3. Struktura krystaliczna $\text{CoSi}_2$ i $\text{NiSi}_2$

Zarówno  $\text{CoSi}_2$  jak i  $\text{NiSi}_2$  są związkami krystalizującymi w układzie regularnym w strukturze  $CI$ , typu fluorytu  $\text{CaF}_2$ , w grupie punktowej czterdziestoośmiościanu, grupa przestrzenna  $Fm\bar{3}m$  i symbolu Pearsona  $cF12$ . Komórki elementarne  $\text{CoSi}_2$  i  $\text{NiSi}_2$  zawierają 4 atomy odpowiednio kobaltu lub niklu oraz 8 atomów krzemu. Struktura typu  $CI$  (fluorytu) przedstawiona jest na rys. 1 gdzie w pozycjach atomów  $\text{Ca}$  znajdują się atomy  $\text{Co}$  lub  $\text{Ni}$  a w pozycjach atomów  $\text{F}$  zlokalizowane są atomy  $\text{Si}$ .



Rys. 1. Komórka elementarna struktury typu  $CI$  z zaznaczonymi położeniami atomów  $\text{Si}$ ,  $\text{Co}$  i  $\text{Ni}$  (atomy  $\text{Co}$  i  $\text{Ni}$  zlokalizowane są w pozycjach atomów  $\text{Ca}$  struktury  $\text{CaF}_2$  natomiast  $\text{Si}$  są w pozycjach atomów  $\text{F}$ ).

Współrzędne atomów:

$\text{Co}$  lub  $\text{Ni}$       $0,0,0$ ;  $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$ ;  $0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ ;  $\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$ ;

$\text{Si}$                  $\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}$ ;  $\frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4}$ ;  $\frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4}$ ;  $\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4}$ ;  $\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4}$ ;  $\frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}$ ;  $\frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4}$ ;  $\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4}$ .

Każdy z atomów  $\text{Co}$  lub  $\text{Ni}$  jest otoczony ośmioma atomami  $\text{Si}$ , który zajmuje pozycję w lukach tetraedrycznych. Zarówno dla  $\text{Co}$  czy  $\text{Ni}$  jak i dla  $\text{Si}$  można określić liczby koordynacyjne, które wynoszą: dla  $\text{Co}$  lub  $\text{Ni}$   $L.K._{\text{Co,Ni}} = 8$ , a dla  $\text{Si}$   $L.K._{\text{Si}} = 4$ . Atomy  $\text{Co}$

i Ni tworzą wielościan koordynacyjny o kształcie sześcianu, natomiast atomy Si – w kształcie czworoscianu foremnego.

Powstawanie struktury *CI* wymaga spełnienia wielu warunków niezbędnych do właściwej koegzystencji atomów składowych. Podstawowym warunkiem jest wartość stosunku promieni jonów tworzących strukturę *CI* [42]:

$$\frac{R_A}{R_B} \leq 0,73, \quad (1)$$

gdzie:  $R_A$  – promień jonowy atomu A,  $R_B$  – promień jonowy atomu B.

Wynika to z zależności geometrycznych struktury. Warunek ten nie jest jednak konieczny do tworzenia się tego typu struktur. Występują odstępstwa od tej reguły w postaci związków, które mimo że wartości stosunku są  $R_A / R_B > 0,73$ , krystalizują w strukturze typu *CI* [43]. Przykłady kilku takich związków przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Przykłady związków krystalizujących w strukturze *CI* wg [43].

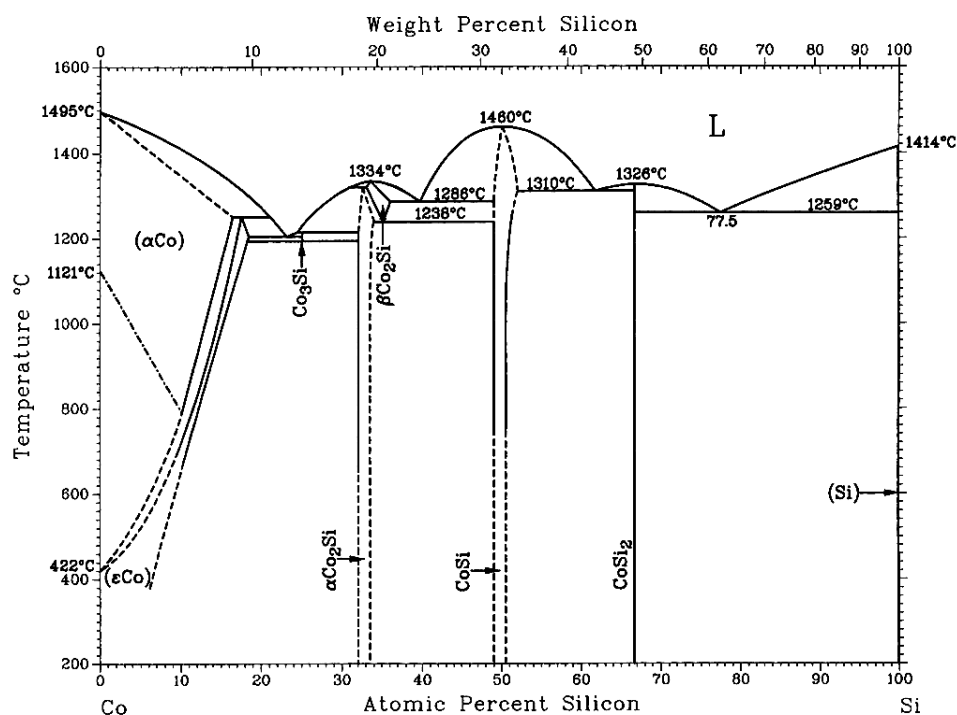
Lp.	Wzór chemiczny	Parametr komórki elementarnej $a_0$ [Å]	Stosunek promieni $R_A / R_B$
1.	PrO <sub>2</sub>	5,394	0,76
2.	NiSi <sub>2</sub>	5,416	0,761
3.	CoSi <sub>2</sub>	5,3627	0,778
4.	UO <sub>2</sub>	5,4691	0,79
5.	CaF <sub>2</sub>	5,459	0,80
6.	AuAl <sub>2</sub>	6,502	1,00

Pomiędzy atomami wiązania mają większościowy charakter wiązań kowalencyjnych. Wskazuje na to wartość elektroujemności tych pierwiastków ( $1,8 \div 1,9$  w skali Paulinga), która jest mniejsza od 2,1, będącej granicą tworzenia się wiązań kowalencyjnych [44].

## 4. Analiza równowag fazowych

### 4.1. Charakterystyka równowag fazowych w układzie Co-Si

Analizą równowag fazowych w układzie Co-Si zajmowało się wiele zespołów badawczych [45, 46, 47]. Prace nad tym diagramem fazowym mają swój początek w XX wieku [48], w tym czasie rozpoznano trzy fazy występujące w tym układzie, tj.  $\text{Co}_2\text{Si}$ ,  $\text{CoSi}$  i  $\text{CoSi}_2$ . Pierwszą kompleksową postać tego diagramu fazowego przedstawiono w opracowaniu pod redakcją Massalskiego [49] a kolejne opracowanie zaproponował K. Ishida i inni [50]. Na tych diagramach wyszczególniono 12 faz. Kolejne prace prowadzone były przez Soon-Don Choi [51] który usystematyzował istniejący stan wiedzy z zakresu równowag fazowych w układzie Co-Si. Soon-Don Choi potwierdził istnienie wszystkich faz wskazanych we wcześniejszych pracach jednak w przypadku dwóch faz:  $\text{Co}_2\text{Si}$  i  $\text{CoSi}$  pojawiło się zastrzeżenie dotyczące ich stechiometrii. Oikawa [52] i Zhang [53] przeprowadzili kompleksową analizę całego diagramu fazowego co pozwoliło na szczegółowe opisanie zależności i rozkładów fazowych występujących w tym układzie. Szczególny nacisk położyli na zasady powstawania faz i przemiany zachodzące podczas przejścia fazowego pomiędzy fazami  $\alpha\text{Co}$  i  $\varepsilon\text{Co}$ . Ostateczną postać diagramu fazowego Co-Si opublikował Okamoto [54], który został przedstawiony na rys. 2.



Rys.2. Diagram fazowy Co-Si [54].

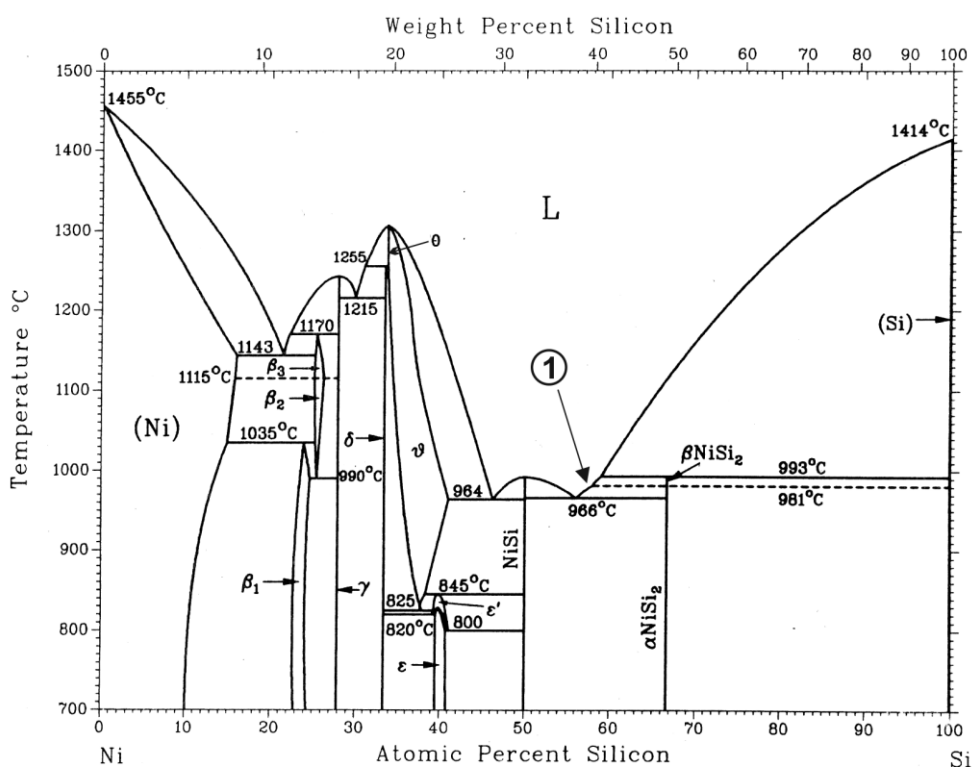
Opierając się na danych zawartych w przytoczonych publikacjach można stwierdzić, że występuje tu kilka istotnych związków:  $\text{Co}_3\text{Si}$  (13% wagowych Si),  $\text{Co}_2\text{Si}$  (19,24% wagowych Si),  $\text{CoSi}$  (32,28% wagowych Si),  $\text{CoSi}_2$  (48,8% wagowych Si). Dwa z nich,  $\text{Co}_2\text{Si}$  ( $\alpha\text{Co}_2\text{Si}$ ,  $\beta\text{Co}_2\text{Si}$ ) i  $\text{CoSi}$  są związkami niestechiometrycznymi natomiast  $\text{Co}_3\text{Si}$  i  $\text{CoSi}_2$  są związkami stechiometrycznymi. Z punktu widzenia niniejszej pracy najważniejszy jest dikrzemek kobaltu ( $\text{CoSi}_2$ ).  $\text{CoSi}_2$  topi się kongruentnie w temperaturze 1326 °C. Prosta stężenia  $C_{\text{CoSi}_2}$  dzieli fragment diagramu Co-Si na dwie części: na lewo od prostej  $C_{\text{CoSi}_2}$  obserwujemy układ eutektyczny  $\text{CoSi} - \text{CoSi}_2$  z temperaturą eutektyczną  $T_E = 1310$  °C a na prawo od prostej stężenia  $C_{\text{CoSi}_2}$  widzimy układ eutektyczny  $\text{CoSi}_2 - \text{Si}$  z temperaturą eutektyczną  $T_E = 1259$  °C. Analiza tych układów pokazuje, że w obu przypadkach poniżej właściwej temperatury eutektycznej wystąpią wyłącznie mieszaniny odpowiednich składników, które tworzą te układy eutektyczne. Wszystkie fazy zidentyfikowane na diagramie fazowym Co-Si wraz z ich identyfikacją krystalograficzną pokazano w tabeli 2.

Tabela 2. Zestawienie faz zidentyfikowanych w diagramie fazowym Co-Si wg [54].

Faza	Symbol Pearsona	Grupa przestrzenna	Typ struktury
( $\alpha$ Co)	cF4	Fm $\bar{3}$ m	Cu
( $\epsilon$ Co)	hP2	P6 <sub>3</sub> /mmc	Mg
Co <sub>3</sub> Si	...	...	...
$\alpha$ Co <sub>2</sub> Si	oP12	Pnma	Co <sub>2</sub> Si
$\beta$ Co <sub>2</sub> Si	...	...	...
CoSi	cP8	P2 <sub>1</sub> 3	FeSi
CoSi <sub>2</sub>	cF12	Fm $\bar{3}$ m	CaF <sub>2</sub>
Co <sub>3</sub> Si	hP8	P6 <sub>3</sub> /mmc	Ni <sub>3</sub> Sn
Co <sub>4</sub> Si	...	...	...
$\gamma$ Co <sub>2</sub> Si	...	...	...
Co <sub>2</sub> Si <sub>3</sub>	tP20	P $\bar{4}$ c2	Ru <sub>2</sub> Sn <sub>3</sub>
(Si)	cF8	Fd $\bar{3}$ m	C (diament)

## 4.2. Charakterystyka równowag fazowych w układzie Ni-Si

Pierwsze prace dotyczące równowag fazowych w układzie Ni-Si pojawiły się z końcem XIX wieku [55]. Poszczególni badacze skupiali się na wąskich fragmentach diagramu, a jedną z pierwszych publikacji, która całościowo opisywała diagram fazowy Ni-Si przedstawiono w pracy [56]. W tej publikacji przedstawiony diagram zawiera kilka faz z wyraźnymi obszarami ich występowania. W późniejszych latach zagadnieniem diagramu fazowego Ni-Si zajmowało się wielu badaczy [57 - 60]. W 1987 Nash and Nash [61] przedstawili kompleksową analizę równowag fazowych w układzie Ni-Si. Opracowanie oparli na analizie danych literaturowych uzupełnione o badania niejednoznacznych fragmentów diagramu fazowego (Rys. 3).



Rys.3. Diagram fazowy Ni-Si, wg [62].

Autorzy potwierdzili istnienie 10 różnych faz, w tym 6 jest stechiometrycznych ( $\gamma$ ,  $\theta$ ,  $\delta$ ,  $\text{NiSi}$ ,  $\beta\text{NiSi}_2$ ,  $\alpha\text{NiSi}_2$ ), z czego  $\alpha\text{NiSi}_2$  i  $\beta\text{NiSi}_2$  są odmianami polimorficznymi

a 4 fazy mają charakter niestechiometryczny ( $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_3$ ,  $\epsilon$ ). Szczegółowe zestawienie faz przedstawiono w Tabeli 3. Informacje dotyczące diagramu fazowego opracowanego przez Nasha zostały potwierdzone w opracowaniu pod redakcją Chena [63] oraz Tokunaga i innych [64].

Tabela 3. Zestawienie faz zidentyfikowanych w diagramie fazowym Ni-Si wg [63, 64].

Faza	Symbol Pearsona	Grupa przestrzenna	Typ struktury
(Ni)	cF4	Fm $\bar{3}$ m	Cu
$\beta_1$ (Ni <sub>4</sub> Si)	cP4	Pm $\bar{3}$ m	AuCu <sub>3</sub>
$\beta_2$ (Ni <sub>3</sub> Si)	mC16	...	GePt <sub>3</sub>
$\beta_3$ (Ni <sub>3</sub> Si)	mC16	...	GePt <sub>3</sub>
$\gamma$ (Ni <sub>31</sub> Si <sub>12</sub> )	hP14	...	...
$\theta$ (Ni <sub>2</sub> Si)	hP6	...	...
$\delta$ (Ni <sub>2</sub> Si)	oP12	...	...
$\epsilon$ (Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> )	<b>oP80</b>	...	...
NiSi	oP8	Pnma	MnP
$\beta$ NiSi <sub>2</sub>	...	...	...
$\alpha$ NiSi <sub>2</sub>	cF12	Fm $\bar{3}$ m	CaF <sub>2</sub>
(Si)	cF8	Fd $\bar{3}$ m	C (diament)

Z punktu widzenia niniejszej pracy najbardziej istotny jest obszar występowania dikrzemku niklu. Z rys. 3 widać, że przy składzie 66,7% at. Si i 33,3% at. Ni występują dwie fazy  $\alpha$ NiSi<sub>2</sub> i  $\beta$ NiSi<sub>2</sub>. Faza  $\beta$ NiSi<sub>2</sub> powstaje w wyniku przemiany perytektycznej w temperaturze 993 °C. W temperaturze 981 °C ma miejsce przemiana fazowa i faza  $\beta$ NiSi<sub>2</sub> przechodzi w fazę  $\alpha$ NiSi<sub>2</sub>. Faza  $\alpha$ NiSi<sub>2</sub> tworzy układ eutektyczny z fazą NiSi. Przemiana eutektyczna zachodzi w temperaturze 966 °C, a punkt eutektyczny ma skład 56,5% at. Si i 43,5% at. Ni. Aby otrzymać interesującą nas fazę  $\alpha$ NiSi<sub>2</sub> musimy tak przygotować nawązkę, aby jej skład był zgodny ze składem odpowiadającym punktowi 1 na rys. 3 a sam proces krystalizacji powinien być prowadzony w zakresie 15 °C od temperatury 981 °C do temperatury eutektycznej

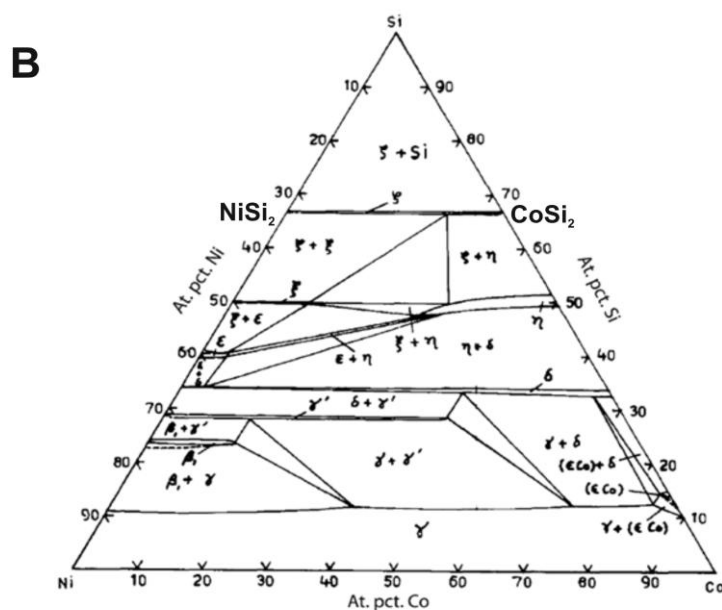
$T_E = 966\text{ }^{\circ}\text{C}$  [65]. Skład ten musi być nadeutektyczny dla eutektyki ( $\text{NiSi} + \alpha\text{NiSi}_2$ ) jednakże mniejszy lub równy dla składu wskazanego w punkcie 1 na rys. 3. Równie istotną fazą, ze względu na zastosowania elektroniczne jest faza  $\text{NiSi}$ , która powstaje przy składzie 50% at. Si i 50% at. Ni poprzez bezpośrednią krystalizację z roztopu w temperaturze  $993\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

#### 4.3. Charakterystyka równowag fazowych w układzie Ni-Co-Si

Pierwsze prace mające na celu usystematyzowanie informacji dotyczących równowag fazowych w układzie Ni-Co-Si miały miejsce w drugiej połowie XX wieku. Analizę równowag fazowych w układzie trójskładnikowym Ni-Co-Si przedstawili Panday i Schubert [66]. Dalsze prace dotyczące tego układu przeprowadził Van Beck ze współpr. [67]. Na rys. 4a przedstawiono cięcie izotermiczne (dla temperatury  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) diagramu fazowego układu Ni-Co-Si uzyskanego przy ciśnieniu atmosferycznym. Na diagramie zaznaczono 10 następujących faz:  $\text{NiSi}$ ,  $\text{CoSi}$ ,  $\text{NiSi}_2$ ,  $\text{CoSi}_2$ ,  $\text{Co}_2\text{Si}$ ,  $\epsilon\text{-Co}(\text{Si})$ ,  $\epsilon\text{-Ni}_3\text{Si}_2$ ,  $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ ,  $\text{Ni}_5\text{Si}_2$ ,  $\beta_1\text{-Ni}_3\text{Si}$ . W przypadku faz  $\text{NiSi}_2$  i  $\text{CoSi}_2$  obserwujemy linię wiążącą. Ta linia na diagramie fazowym informuje nas, że wspomniane związki znajdujące się na jej krańcach są w równowadze i tworzą roztwory stałe typu  $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$  bądź  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2$  (Rys.4a).

Dalsze badania nad równowagami fazowymi w układzie Ni – Co – Si prowadził Gupta [68]. Posługując się dwuskładnikowymi diagramami fazowymi dla Co – Si i Ni – Si i wykorzystując prace Becka [67] uszczegółowił dane dotyczące diagramu fazowego Ni – Co – Si. Gupta zaprezentował diagram fazowy Ni – Co – Si z uwzględnieniem szczegółowych informacji dotyczących 19 faz wskazanych na tym układzie fazowym. Diagram fazowy przedstawiony przez Gupta przedstawia rys. 4b, natomiast zestawienie faz znajdujących się na tym diagramie przedstawiono w Tabeli 4.





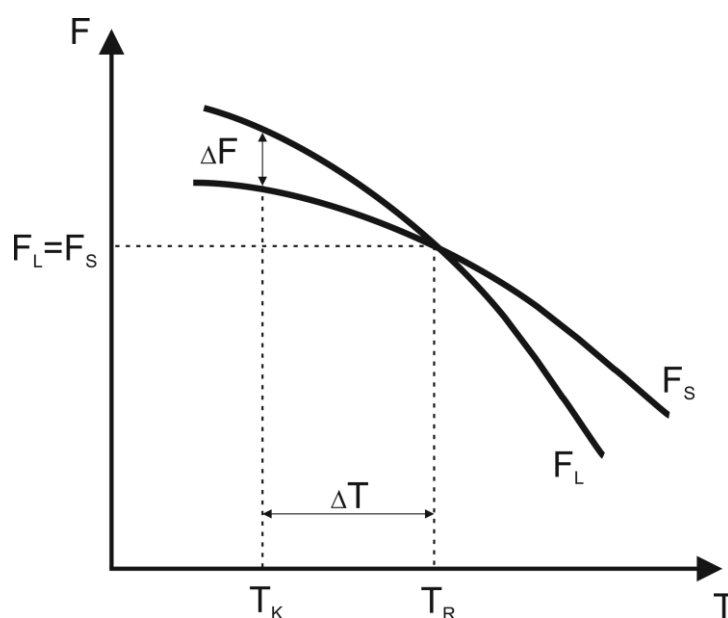
24

Tabela 4. Zestawienie faz zidentyfikowanych na diagramie fazowym Co-Ni-Si wg [67, 68].

Symbol	Kompozycja	Symbol Pearsona	Grupa przestrzenna	Typ struktury
$\gamma$	(Ni), ( $\alpha$ Co), ( $\alpha$ Co,Ni)	cF4	Pm $\bar{3}$ m	Cu
$\varepsilon$	( $\varepsilon$ Co)	hP2	P6 <sub>3</sub> /mmc	Mg
Si	(Si)	cF8	Fd $\bar{3}$ m	C (diament)
$\iota$	Co <sub>3</sub> Si	...	...	...
$\delta$	$\alpha$ Co <sub>2</sub> Si	oP12	Pnma	Co <sub>2</sub> Si
$\rho$	$\beta$ Co <sub>2</sub> Si	...	...	...
$\eta$	CoSi	cP8	P2 <sub>1</sub> 3	FeSi
$\zeta$	<b>CoSi<sub>2</sub></b>	<b>cF12</b>	<b>Fm<math>\bar{3}</math>m</b>	<b>CaF<sub>2</sub></b>
$\beta_1$	Ni <sub>3</sub> Si	cP4	Pm $\bar{3}$ m	AuCu <sub>3</sub>
$\beta_2$	Ni <sub>3</sub> Si	mC16	...	GaPt <sub>3</sub>
$\beta_3$	Ni <sub>3</sub> Si	mC16	...	...
$\gamma'$	Ni <sub>31</sub> Si <sub>12</sub>	hP43	P321	Ni <sub>31</sub> Si <sub>12</sub>
$\delta$	Ni <sub>2</sub> Si	oP12	Pnma	Co <sub>2</sub> Si
$\theta$	Ni <sub>2</sub> Si	hP6	P6 <sub>3</sub> /m	Ni <sub>2</sub> Si
$\varepsilon$	Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	oP8	...	...
$\varepsilon'$	Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	...	...	...
$\xi$	NiSi	oP8	Pnma	MnP
$\zeta$	<b><math>\alpha</math>NiSi<sub>2</sub></b>	<b>cF12</b>	<b>Fm<math>\bar{3}</math>m</b>	<b>CaF<sub>2</sub></b>
$\zeta'$	$\beta$ NiSi <sub>2</sub>	...	...	...

## 5. Krystalizacja

Rozpatrzmy przejście czystej substancji jednoskładnikowej z fazy ciekłej ( $L$ ) w fazę stałą ( $S$ ). Łatwo można zauważyć, że równowaga pomiędzy fazą stałą a ciekłą takiej substancji występuje tylko w określonej temperaturze. W zależności od kierunku przejścia fazowego substancji jednoskładnikowej, z jednej fazy w drugą, obserwujemy wówczas proces krzepnięcia (krystalizacji) bądź topienia i jak widać z rys. 5 takiemu przejściu odpowiada ściśle określona temperatura  $T_R$  odpowiadająca punktowi, w którym przecinają się krzywe potencjałów termodynamicznych  $F(T)$  fazy ciekłej ( $F_L$ ) i fazy stałej ( $F_S$ ).



Rys. 5. Zależność energii swobodnej  $F$  fazy ciekłej i stałej układu jednoskładnikowego od temperatury, gdzie:  $F_L$  – energia swobodna fazy ciekłej,  $F_S$  – energia swobodna fazy stałej,  $T_R$  – temperatura równowagi.

Miedzy fazą ciekłą a fazą stałą w warunkach równowagi termodynamicznej spełniona jest zależność  $F_L = F_S$ , określająca równość energii swobodnej obu faz. Przy temperaturze  $T_R$  obie krzywe mają przebieg stały, a ich metastabilne przedłużenia mogą być uzyskane tylko warunkowo poprzez przegrzanie lub przechłodzenie układu. Tak więc, aby substancja jednoskładnikowa, która jest w stanie ciekłym, uległa skrzepnięciu konieczna jest przechłodzenie ( $\Delta T = T_R - T_K$ ), które będzie prowadziło do utworzenia w fazie ciekłej

chaotycznie rozmieszczonych zarodków krystalizacji a następnie ich rozrost i powstanie krystalicznej fazy stałej. Przechłodzeniu  $\Delta T$  będzie towarzyszyło zmniejszenie energii swobodnej  $\Delta F = F_L - F_S$ , które jest proporcjonalne do objętości  $V$  powstających a następnie rozrastających się zarodków krystalizacji fazy stałej. I dalej można przyjąć, że im wartość przechłodzenia  $\Delta T$  jest większa tym sprawniej będzie przebiegał proces krystalizacji.

Wzrost kryształów, którego siłą pędna jest wartość różnicy energii swobodnej na granicy rozdziału faz może być zaburzony przez wiele czynników. Głównym hamulcem procesów wzrostowych jest pojawianie się w roztopie domieszek. Zjawisko to dotyczy zarówno domieszek dodanych świadomie jak i zanieczyszczeń, które w sposób niezamierzony dostały się do roztopu.

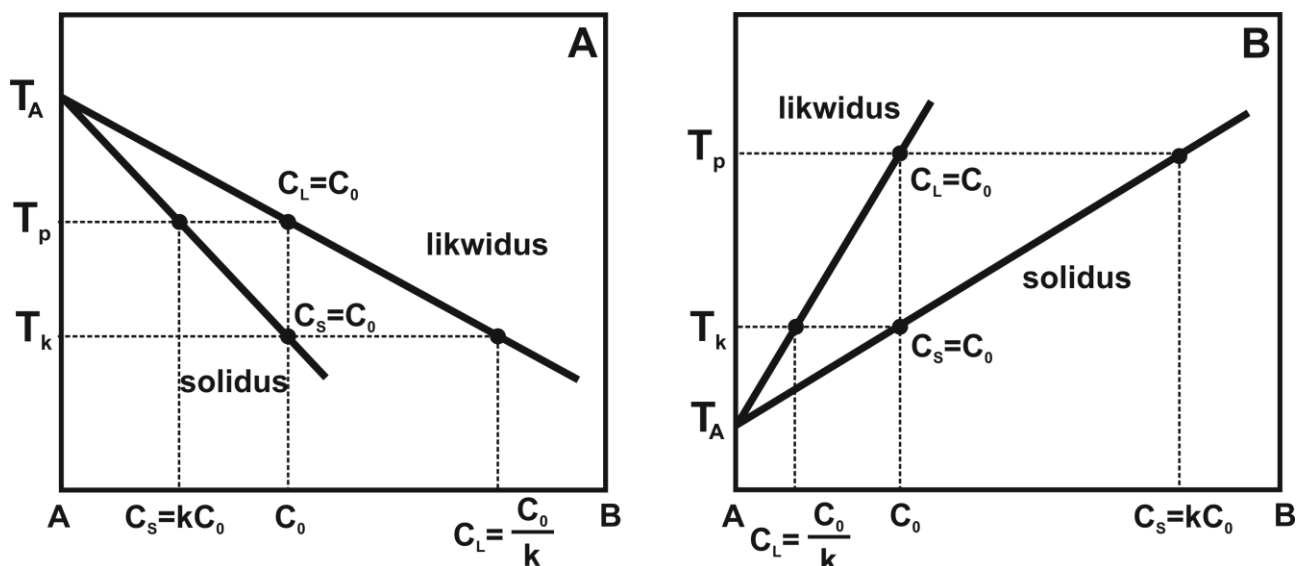
W przypadku substancji zawierającej w swojej fazie ciekłej (roztopie) domieszki obcych atomów o różnym stężeniu, wówczas proces krystalizacji tej substancji jest bardziej złożony w porównaniu do czystej substancji jednoskładnikowej. Wcześniejsze eksperymenty pokazały, że wzrost stężenia domieszki w fazie ciekłej (roztopie) krystalizowanej substancji dwuskładnikowej będzie powodować podwyższenie bądź obniżenie temperatury likwidus i solidus.

Założmy, że w układzie równowagi faza stała-faza ciekła substancji dwuskładnikowej (Rys. 6) stężenie atomów w fazie stałej przyjmuje wartość  $C_S$ , a w fazie ciekłej jest to  $C_L$ , wówczas równowagowy współczynnik podziału domieszek  $k_0$  jest ilorazem przyjętych wartości [69]:

$$\frac{C_S}{C_L} = k_0, \quad (2)$$

gdzie:  $C_S$  – koncentracja atomów domieszki w fazie stałej,  $C_L$  – koncentracja atomów domieszki w fazie ciekłej

Z powyższej zależności wynikają dwa przypadki definiujące wartość współczynnika podziału faz:  $k_0 < 1$  oraz  $k_0 > 1$  (Rys. 6). Dla pierwszego przypadku w czasie krystalizacji stężenie domieszki w tworzącej się fazie stałej jest mniejsze niż w fazie ciekłej. W przypadku drugim jest odwrotnie: stężenie domieszki w fazie stałej jest większe niż w fazie ciekłej.



Rys. 6. Fragment wykresu równowagi faz, A - dla  $k < 1$ , B - dla  $k > 1$

Rozpatrując sytuację gdy  $k < 1$  występująca domieszka obniża temperaturę topnienia do temperatury  $T_K$ , dla której jej stężenie w rosnącym kryształcie wynosi [70]:

$$C_S = k_0 C_L (1 - g)^{k_0 - 1}, \quad (3)$$

gdzie:  $C_L$  – początkowa koncentracja domieszki w roztopie,  $g$  – stosunek masy kryształu w badanym momencie do początkowej masy wsadu w tyglu.

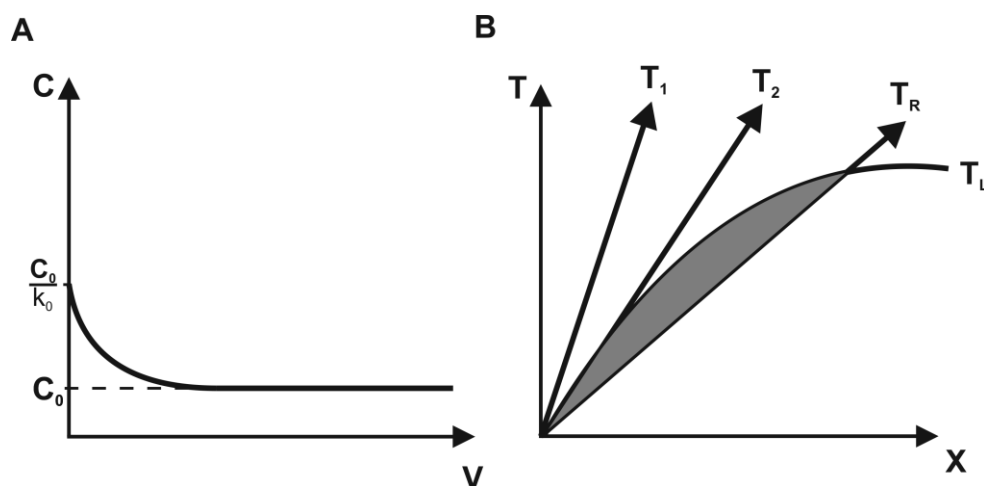
Przy takim współczynniku podziału domieszki transportowane są w roztopie dzięki zjawisku dyfuzji oraz konwekcji na froncie krystalizacji w kierunku dolnej części kryształu (Rys. 6). Przy temperaturze  $T_p$  na froncie krystalizacji tworzy się faza stała o składzie  $C_s$ , która jest

równoważna z fazą ciekłą o składzie  $C_L$ . Jednorodność obu składów zapewnia zachodząca w każdej z faz stała dyfuzja.

Analizując powyższe założenia należy zauważyć, że przyjęto jednorodny rozkład domieszek w fazie ciekłej. Rzeczywista sytuacja w fazie ciekłej (roztopie) nie pozwala na takie uproszczenie, gdyż podczas krystalizacji w okolicy granicy rozdziału faz istnieje warstwa o obniżonej lub podwyższonej zawartości domieszek. Grubość tej warstwy ( $\delta_S$ ) jest zależna od wielu czynników determinujących parametry krystalizacji, należą do nich: współczynnik podziału, prędkość krystalizacji, prędkości obrotowych, którym może być poddany roztop. W warunkach rzeczywistych współczynnik podziału ( $k$ ) zwykle nie osiąga wartości  $k_0$  odpowiadającej warunkom równowagi, stąd mamy efektywny współczynnik podziału  $k_{eff}$  [71]:

$$k_{eff} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp\left(\frac{-v\delta_S}{D_L}\right) \frac{\rho_S}{\rho_L}}, \quad (4)$$

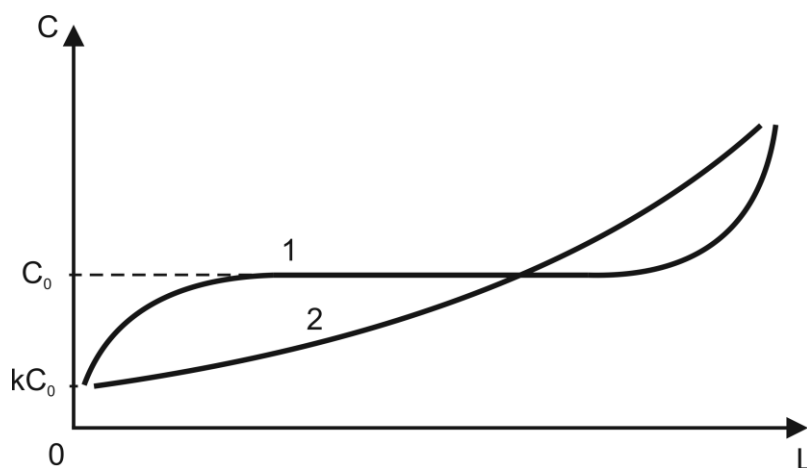
gdzie:  $v$  – prędkość krystalizacji,  $D_L$  – współczynnik dyfuzji domieszki w fazie ciekłej (roztopie),  $\delta_S$  – grubość warstwy zawierającej domieszki na granicy rozdziału faz,  $\rho_S, \rho_L$  – gęstość fazy stałej i ciekłej.



Rys.7. Stężenie domieszek na froncie krystalizacji [72]: A – zależność prędkości narastania frontu krystalizacji od stężenia domieszek, B – zależność temperatury na froncie krystalizacji od odległości od niego (przechłodzenie stężeniowe).

Pokazano, że przy samym froncie krystalizacji dyfuzja odgrywa istotną rolę w utrzymaniu jednorodności fazy ciekłej (roztopu) zawierającej domieszkę. To pozwala stwierdzić, że grubość warstwy o wysokiej koncentracji domieszki w roztopie przy powierzchni frontu krystalizacji fazy stałej, silnie zależy od szybkości jej narastania. Z rys. 7a widać, że w miarę osiągania coraz to większych szybkości krystalizacji będzie silnie malało stężenie domieszek a co za tym idzie grubość warstwy roztopu wzbogaconego o te domieszki. Stąd też prądy konwekcyjne nie będą mogły zabezpieczyć, na drodze dyfuzji, utrzymania jednorodności całej objętości fazy ciekłej (roztopu). Wzrost szybkości krystalizacji spowoduje, że współczynnik podziału  $k$  będzie dążyć do 1, a w przypadku małych szybkości współczynnik podziału  $k$  będzie dążyć do  $k_0$ . W konsekwencji tego, zmiana grubości warstwy dyfuzyjnej albo szybkości krystalizacji, umożliwi zmianę wartości rzeczywistego współczynnika podziału  $k$  w przedziale  $k_0 \leq k \leq 1$ . Powstała zmiana koncentracji domieszki w warstwie wywoła zmianę temperatury krzepnięcia krystalizowanej substancji. Faza ciekła (roztop) staje się roztworem wzbogaconym o domieszkę. Wzrost stężenia domieszki w fazie ciekłej (roztopie) wytworzy gradient stężenia przed frontem krystalizacji  $C_L \leq C_0/k_0$  (Rys. 7a) oraz spowoduje obniżenie temperatury likwidus  $T_L$  w odróżnieniu od rozkładu temperatury rzeczywistej  $T_R$ . W takim przypadku, przed frontem krystalizacji w obszarze w którym  $T_R < T_L$  pojawi się obszar przechłodzenia stężeniowego (Rys. 7b). Oznacza to, że w tym obszarze egzystują dwie fazy, faza stała i faza ciekła. Skutkiem wystąpienia przechłodzenia stężeniowego proces krzepnięcia fazy stałej będzie nierównomierny, stąd nierównomierny będzie również rozkład domieszki w krystalizowanej substancji. Natomiast w przypadku, gdy  $T_R > T_L$ , np.:  $T_1$  i  $T_2$ , obszar przechłodzenia stężeniowego nie będzie występować (Rys. 7B).

Porównując wyniki rozważań teoretycznych z doświadczalnymi daje się zauważyć, znaczne rozbieżności między nimi.



Rys. 8. Rozkład stężenia domieszki w krystalizowanej próbce przy ograniczonej dyfuzji w roztopie i braku konwekcji. 1 – krystalizacja szybka, 2 – krystalizacja powolna

Jak widać na rys. 8, silnie zmienia się charakter rozkładu domieszki w funkcji szybkości krystalizacji. Przypadek (1) pokazuje małą segregację domieszki spowodowaną brakiem mieszania roztopu. W przypadku krzywej (2), przy powolnym przemieszczaniu się frontu krystalizacji widzimy całkowite ujednorodnienie fazy ciekłej (roztopu).

Z punktu widzenia technologii otrzymywania monokryształów są to bardzo ważne obserwacje, w szczególności dotyczą one techniki Bridgmana oraz otrzymywania bardzo czystych materiałów metodą Phanna [73].



## 6. Transport ciepła i masy

Wymiana ciepła pomiędzy ciałami może zachodzić przy pomocy różnych mechanizmów, poprzez przewodnictwo cieplne, konwekcję (konwekcję naturalną bądź konwekcję wymuszoną) czy też promieniowanie. W złożonych układach technologicznych w procesie wymiany ciepła mogą brać udział wszystkie wspomniane mechanizmy. Rozpatrując idealny układ wzrostowy, można przyjąć, że wzrost monokryształu określonej substancji jednoskładnikowej z fazy stopionej jest determinowany przewodnictwem ciepła. Jednak, jeśli roztop jest wieloskładnikowy to proces wzrostu jest kontrolowany poprzez transport masy. W rzeczywistości te dwa sposoby transportu nigdy nie występują samodzielnie a zawsze współistnieją [74]. Stwierdzono, że w metodzie Czochralskiego proces wyciągania monokryształu zawsze zachodzi w ściśle określonych warunkach termodynamicznych istniejących na powierzchni międzyfazowej faza stała ( $s$ ) – faza ciekła ( $c$ ), przesuujących równowagę w kierunku tworzącej się fazy stałej ( $s$ ). Przyjmijmy, że powierzchnia międzyfazowa (front krystalizacji) jest płaska i okrągła, a wyciągany monokryształ ma kształt walca o polu przekroju równym  $A$ . Ponadto siły napięcia powierzchniowego co najmniej równoważą masę (ciężar) obszaru międzyfazowego faza stała ( $s$ ) – faza ciekła (roztop) ( $c$ ) utrzymując ją w ciągłym wzajemnym kontakcie. W wielu pracach [75, 76] pokazano, że istnieją podstawowe parametry, które decydują o właściwym przebiegu procesu wyciągania monokryształu danej substancji. Jak podaje Łukasiewicz [77] do ważniejszych parametrów należy zaliczyć: gradient temperatury na powierzchni rozdziału faz, stopień przegrzania roztopu w tyglu, temperaturę otoczenia (w rozumieniu przestrzeni otaczającej wyciągany monokryształ), szybkość wyciągania, ilość obrotów zarodzi oraz wymiary użytego tygla.

Aby móc wpływać na wielkość wyciąganych monokryształów oraz ich jakość strukturalną konieczne jest stosowanie takich parametrów technologicznych, które dokładnie

wynikają z bilansu cieplnego dotyczącego frontu krystalizacji. W bilansie cieplnym uwzględnia się: (1) ilość ciepła  $Q_l$  dostarczanego przez element grzejny (np. grzanie indukcyjne) do tygla z roztopem, (2) utajone ciepło przemiany (krystalizacji)  $Q_k$  podczas wyciągania monokryształu z prędkością  $v$  i (3) ciepło  $Q_s$  odprowadzone przez wyciągany monokryształ. W przypadku (3) strumienie odprowadzanego ciepła będą skierowane wzdłuż osi wyciąganego monokryształu (przewodnictwo cieplne) oraz radialnie skierowane w kierunku jego ścian bocznych (promieniowanie). Bilans cieplny na froncie krystalizacji może być przedstawiony w postaci zależności:

$$\lambda_s \left( \frac{dT}{dz} \right)_s = \rho_s Q_k \frac{dz}{dt} + \lambda_l \left( \frac{dT}{dz} \right)_l, \quad (5)$$

a po przekształceniu wyrażenia (5) otrzymuje się równanie na prędkość  $\frac{dz}{dt}$  wyciągania monokryształu, która w przybliżeniu jest równa prędkości jego wzrostu:

$$\frac{dz}{dt} = \frac{1}{\rho_s Q_k} \cdot [\lambda_s \left( \frac{dT}{dz} \right)_s - \lambda_l \left( \frac{dT}{dz} \right)_l], \quad (6)$$

W zależnościach (5) i (6) przyjęte oznaczenia to:  $\lambda_s$  – współczynnik przewodnictwa cieplnego monokryształu,  $\lambda_l$  – współczynnik przewodnictwa cieplnego roztopu,  $\left( \frac{dT}{dz} \right)_s$  - gradient temperaturowy w monokryształu,  $\left( \frac{dT}{dz} \right)_l$  - gradient temperaturowy w fazie ciekłej (roztopie),  $\rho_s$  – gęstość materiału monokryształu,  $Q_k$  – utajone ciepło przemiany (krystalizacji).

Z równania (6) widać, że dopuszczalna maksymalna prędkość wzrostu  $v_{max}$  jest wówczas, gdy gradient  $\frac{dT}{dz}$  w roztopie zbliża się do 0. Wówczas wyrażenie (6) przyjmuje postać:

$$\frac{dz}{dt} = \frac{1}{\rho_s Q_k} \cdot \lambda_s \left( \frac{dT}{dz} \right)_s, \quad (7)$$

Stąd widać, że aby zwiększyć prędkość  $v=dz/dt$  wyciągania (wzrostu) monokryształu należy zwiększyć gradient temperatury wzdłuż jego długości. Jednakże monokryształy otrzymywane przy dużych prędkościach wyciągania (wzrostu) posiadają w swojej objętości duże ilości defektów strukturalnych. Dodatkowo trzeba pamiętać o fakcie, że zmiany prędkości wyciągania (wzrostu) monokryształu mają istotny wpływ na ich średnicę.

Do ważnych problemów pojawiających się podczas wyciągania monokryształów należy zaliczyć zaburzenia kształtu frontu krystalizacji, niekontrolowane zmiany średnicy monokryształu jak również odrywanie się wyciąganego monokryształu od roztopu. Aby zapobiec występowaniu takich zjawisk należało dokonać szczegółowej analizy zagadnienia przepływów konwekcyjnych mających miejsce w roztopie [78]. Stwierdzono, że przy małych średnicach monokryształów i małych obrotach podczas ich wyciągania dominuje konwekcja naturalna (swobodna), wówczas strumienie roztopu płyną od ścianek tygla do jego środka. Ze wzrostem średnicy wyciąganego monokryształu obserwuje się wzrost strumieni konwekcji wymuszonej od środka tygla do jego ścianek. W obu przypadkach następuje zmiana kształtu powierzchni międzyfazowej roztop-wyciągany monokryształ.

Już Rhodes [79] pokazał, że kształt izotermy powierzchni międzyfazowej wyciąganego monokryształu silnie zależy od wielkości strumieni ciepła w różnych miejscach tej granicy. I tak, gdy sumaryczny strumień ciepła, pochodzący z roztopu i utajonego ciepła krystalizacji, będzie większy od strat spowodowanych przez radialnie odprowadzanie ciepła do otoczenia, wówczas granica międzyfazowa przyjmuje wypukły kształt skierowany w kierunku wyciąganego monokryształu. W przypadku odwrotnym granica międzyfazowa będzie wklęsła, skierowana w kierunku roztopu. Z punktu widzenia jakości strukturalnej wyciąganych monokryształów istotnym jest by granica międzyfazowa była płaska. Warunek ten będzie spełniony gdy w granicy międzyfazowej strumień ciepła wzdłuż osi wyciąganego monokryształu będzie równy strumieniowi radialnemu.

Istnienie poziomych (od ścianek tygla do jego środka) i pionowych (do przestrzeni nad tygłem) gradientów temperatury wywołuje ruchy konwekcyjne w roztopie. Ruchy te są wywoływane przez oddziaływania wzajemne sił tarcia wewnętrznego i sił wyporu, związanych z różnicą gęstości roztopu w różnych punktach tygla. Intensywność tych ruchów opisuje liczba Grashofa -  $N_{Gr}$ . W przypadku konwekcji wymuszonej wywołanej przez obroty zarodki zanurzonej w roztopie charakteryzuje liczba Reynoldsa -  $N_{Re}$ .

Porównując do siebie liczbę Grashofa,  $N_{Gr} = g \beta \Delta T R^3 \vartheta^{-2}$ , opisującą konwekcję naturalną (swobodną) i liczbę Reynoldsa,  $N_{Re} = d^2 \pi \omega \vartheta^{-1}$ , opisującą konwekcję wymuszoną można otrzymać wartość średnicy  $d$  wyciąganego monokryształu i określić prędkość obrotową  $\omega$ , przy których strumienie konwekcji termicznej są równoważone przez konwekcję wymuszoną. Przyjmijmy, że

$$N_{Gr} = (N_{Re})^2, \quad (8)$$

wówczas wartość średnicy  $d$  będzie dana zależnością:

$$d = \frac{\sqrt[4]{4g\beta\Delta T \frac{R^3}{\pi^2}}}{\sqrt{\omega}}, \quad (9)$$

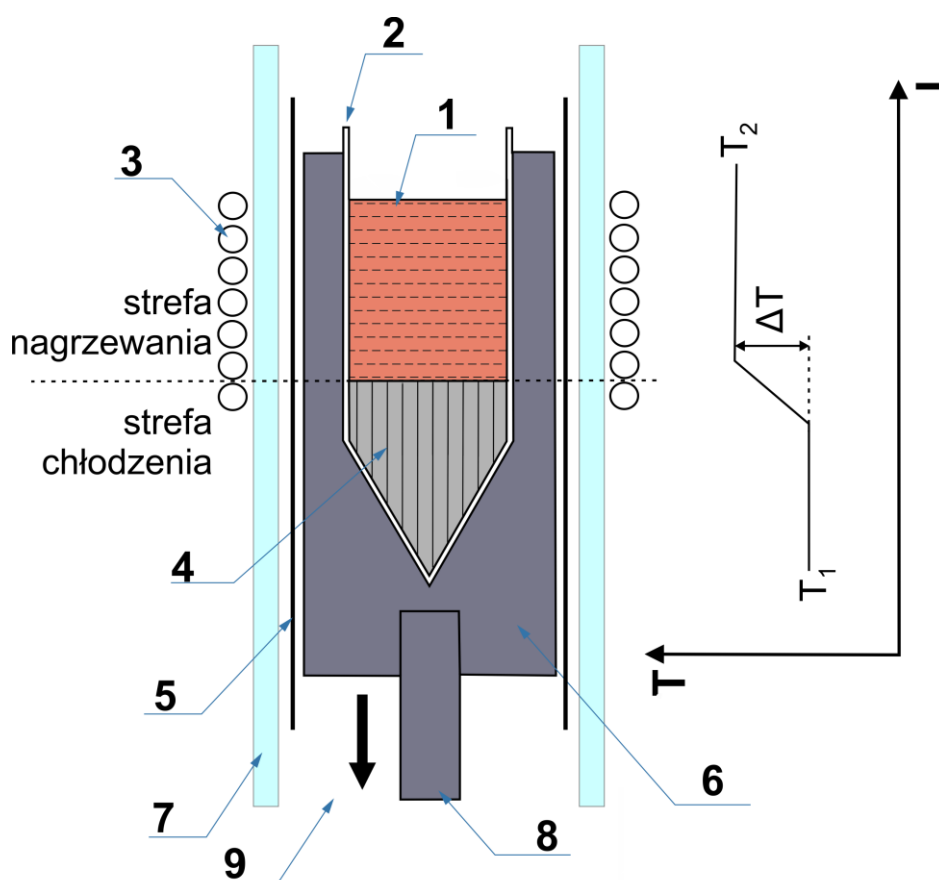
gdzie:  $d$  – średnica monokryształu,  $g$  – przyspieszenie ziemskie,  $\beta$  - współczynnik rozszerzalności objętościowej roztopu,  $\Delta T$  – radialny gradient temperatury,  $R$  – promień tygla,  $\omega$  - prędkość obrotowa.

Stąd wniosek, że zrównoważenie strumieni konwekcji naturalnej i wymuszonej umożliwia uzyskanie płaskiego frontu krystalizacji, dodatkowo uzyskujemy informację co do warunków przy których można otrzymać monokryształ o określonej średnicy  $d$ .

## 7. Metody otrzymywania monokryształów

### 7.1. Metoda Bridgmana

Metoda Bridgmana jest metodą tyglową gdzie wsad jest umieszczany w tyglu a wytop po zakończeniu krystalizacji przyjmuje kształt tego tygla (Rys. 9) [69, 80]. W metodzie tej proces otrzymywania monokryształów zachodzi w dwóch etapach.



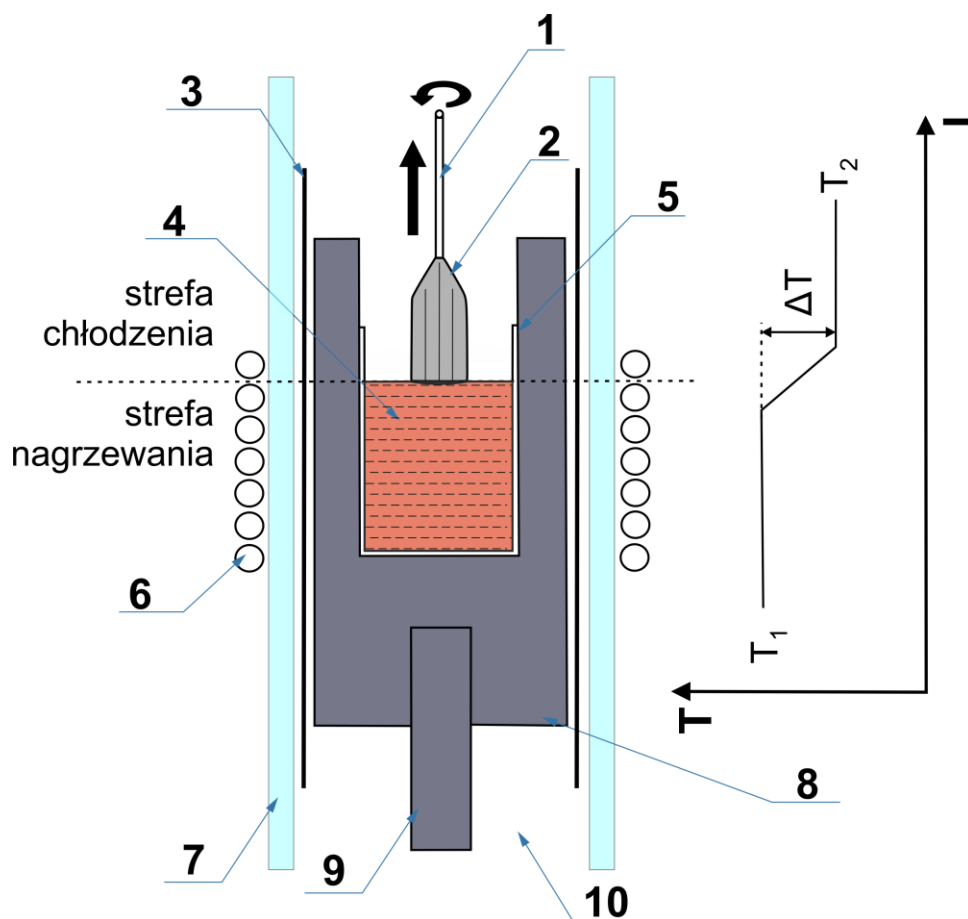
Rys. 9. Schemat układu do otrzymywania monokryształów metodą Bridgmana; 1 – roztop, 2 – tygiel ze stożkowym zakończeniem, 3 – elementy grzejne pionowego pieca oporowego lub indukcyjnego, 4 – monokryształ, 5 – ekran termiczny, 6 – grafitowy uchwyt tygla, 7 – ekrany zewnętrzne ze szkła kwarcowego, 8 – trzpień prowadzący, 9 – atmosfera ochronna, T – temperatura, L – długość układu,

W pierwszym etapie materiał wsadowy jest umieszczany w stożkowo zakończonym tyglu, a gradient temperatury przykładany jest wzdłuż pionowej osi tygla i wsad zostaje stopiony.

W drugim etapie rozpoczynamy proces krystalizacji poprzez przemieszczanie tygla z roztopem w kierunku obszaru o niższej temperaturze. W początkowej fazie krystalizuje obszar znajdujący się w stożkowo zakończonej części tygla a następnie krystalizuje pozostała część stopionego wsadu. Front krystalizacji przemieszcza się wzdłuż pionowej osi tygla od stożkowego końca tygla ku górze. W obrębie temperatury  $T_1$  w stożkowym zakończeniu tygla, tworzy się zaródź krystaliczna, wzrasta systematycznie wraz z dalszym opuszczaniem tygla. W ten sposób w obszarze strefy temperatury  $T_1$  powstaje monokryształ. W obszarze granicy rozdziału faz przemieszcza się front krystalizacji zależny od wartości przechłodzenia stężeniowego  $\Delta T$ . Proces krystalizacji jest prowadzony tak długo dopóki cały wsad nie znajdzie się w obszarze  $T_2$ .

## 7.2. Metoda Czochralskiego

Metoda Czochralskiego jest metodą beztyglową, gdyż otrzymany monokryształ nie ma bezpośredniej styczności ze ściankami tygla w którym znajduje się roztop. Obecnie metoda ta jest uznawana za najbardziej wydajną i popularną metodę otrzymywania monokryształów [81, 82]. W metodzie tej proces otrzymywania monokryształów znacząco się różni w porównaniu do techniki Bridgmana. Materiał wsadu jest umieszczany w płasko zakończonym tyglu natomiast nad tygłem znajduje się monokrystaliczna zaródź. Gradient temperatury jest przykładany wzdłuż pionowej osi tygla tak aby w temperaturze  $T_1$  nastąpiło stopienie wsadu (Rys.10).



Rys. 10. Schemat układu do otrzymania monokryształów w metodzie Czochralskiego; 1 – pręt z zamocowaną zarodzią, 2 – monokryształ, 3 – ekran termiczny, 4 – uchwyty grafitowy, 5 – tygiel z płaskim dnem, 6 – elementy grzejne pionowego pieca oporowego lub indukcyjnego, 7 – ekrany zewnętrzne ze szkła kwarcowego, 8 – uchwyty grafitowy, 9 – trzpień prowadzący, 10 – atmosfera ochronna,  $T$  – temperatura,  $L$  – długość układu,

Po przeprowadzeniu procesu homogenizacji pręt z zamocowaną na jego końcu zarodnią opuszcza się aż do momentu zetknięcia zarodni z powierzchnią roztworu-roztopu. Następnie po określonym czasie kiedy nastąpi roztworzenie końcówki zarodni rozpoczyna się proces wyciągania tejże zarodni z roztopu. W pierwszym etapie procesu wyciągania tworzy się szybkę (przewężenie) której zadaniem jest wyselekcjonowanie tylko jednego uprzywilejowanego kierunku wzrostu monokryształu zgodnego z orientacją jaką mieliśmy w zarodni. Parametry fizyczne procesu wyciągania monokryształu, czyli prędkość wyciągania i szybkość obracania się zarodni, są uzależnione od materiału roztopu i celu do jakiego dążymy podczas procesu otrzymywania (wymiarów otrzymywanego monokryształu). Zmieniając gradient temperatury  $\Delta T$ , prędkość przemieszczania się zarodni i prędkość obrotową zarodni możemy wpływać na kształt otrzymanego monokryształu, szybkość procesu krystalizacji i jakość otrzymanego monokryształu [83]. Proces krystalizacji kończy się w momencie oderwania monokryształu od powierzchni roztopu.



# **Część eksperymentalna**

## 8. Teza pracy

Z przeglądu literaturowego wynika, że dotychczas otrzymywano jedynie masywne monokryształy dikrzemku kobaltu ( $\text{CoSi}_2$ ). Biorąc pod uwagę podobieństwo fizyczne atomów kobaltu i niklu można przypuszczać, że jest możliwe otrzymanie, w wyniku krystalizacji kierunkowej, monokryształów roztworów stałych typu  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2$ .

Stwierdzono, że procesy krystalizacji monokryształów dikrzemków różnych metali (np.: Ti, Mo, Cr) bardzo często były prowadzone technikami Bridgmana i Czochralskiego. Techniki te, wykorzystywano do otrzymywania wieloskładnikowych roztworów stałych opierających się na dikrzemkach metali. W literaturze przedmiotu nie znaleziono jednak szczegółowych danych opisujących otrzymywanie masywnych monokryształów roztworów stałych  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2$ , dla  $0 \leq x \leq 0,50$  technikami Bridgmana i Czochralskiego. Na tej podstawie sformułowano następująca tezę pracy:

**Możliwe jest otrzymanie masywnych monokryształów roztworów stałych  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2$  gdzie  $x = 0,10; 0,25$  i  $0,50$  techniką Bridgmana i Czochralskiego. Tego typu materiały mogą posiadać właściwości fizyczne możliwe do wykorzystania w dziedzinie mikro i nanoelektroniki.**

## 9. Cele badawcze

Chcąc potwierdzić przedstawioną tezę przyjęto następujące cele badawcze:

1. Otrzymanie monokryształów roztworów stałych  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2$  dla  $x = 0,10; 0,25$  i  $0,50$  techniką Bridgmana.
2. Otrzymanie monokryształów roztworów stałych  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2$  dla  $x = 0,10; 0,25$  i  $0,50$  techniką Czochralskiego.
3. Scharakteryzowanie realnej struktury i porównanie jakości strukturalnej monokryształów otrzymanych technikami Bridgmana i Czochralskiego z wykorzystaniem mikroskopii świetlnej i elektronowej (SEM).
4. Określenie składu fazowego otrzymanych monokryształów oraz ocena wpływu niklu na ich właściwości fizyczne.
5. Wyznaczenie temperaturowych zależności oporności właściwej  $\rho(T)$ , ciepła właściwego  $C_p/R(T)$ , termosiły  $S(T)$  dla monokryształów roztworów stałych  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2$  i porównanie ich ze względu na zastosowaną technikę otrzymywania.

## 10. Technologia otrzymywania

Krystalizacja monokryształów  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2$  prowadzono przy użyciu technik Bridgmana i Czochralskiego. Dla obu technik używano następujących składników: krzem (Si) o czystości 6N, kobaltu (Co) o czystości 2N5, niklu (Ni) o czystości 3N7 i helu (He) o czystości 6N.

### 10.1. Krzem

Krzem (Si - silicium) [84] jest popularnym półmetalem z grupy węglowców (C, Si, Ge, Pb). Fizycznie jest barwy metalicznej błyszczącej, należy do najbardziej rozpowszechnionych pierwiastków na ziemi. Zestawienie podstawowych właściwości tego pierwiastka przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5. Właściwości fizyczne Krzemu (Si)

Właściwości fizyczne	Wartość
Masa atomowa	28,0855
Temperatura topnienia	1683 K
Temperatura wrzenia	2628 K
Gęstość	2,33 g/cm <sup>3</sup>
Współczynnik przewodnictwa ciepła	148 W/m·K
Współczynnik rozszerzalności cieplnej	2,8·10 <sup>-6</sup> /K
Przewodnictwo właściwe	2,52·10 <sup>-4</sup> S/m
Struktura krystaliczna	Fd $\bar{3}$ m (A1) - regularna ściennie centrowana
Konfiguracja elektronowa	(Ne) 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>
Elektroujemność (Paulinga)	1,90
Twardość (wg. Brinella, skala Mohsa)	1650 MPa, 6,5

## 10.2. Kobalt

Kobalt (Co - cobaltum) [85] jest podstawowym przedstawicielem 9 grupy – kobaltowców. Wchodzi w skład grupy zwanej triadą żelazowców (Fe, Co, Ni). Fizycznie jest to metal o połyskliwym, metalicznym srebrzystoszarym kolorze. Dobrze przewodzi prąd elektryczny a także ciepło, jest ferromagnetykiem [86] którego temperatura Curie wynosi 1388 K. Zestawienie właściwości tego pierwiastka przedstawiono w tabeli 6.

Tabela 6. Właściwości fizyczne Kobaltu (Co)

Właściwości fizyczne	Wartość
Masa atomowa	58,933
Temperatura topnienia	1768 K
Temperatura wrzenia	3143 K
Gęstość	$8,90 \div 7,67 \text{ g/cm}^3$
Współczynnik przewodnictwa ciepła	$100 \text{ W/m}\cdot\text{K}$
Współczynnik rozszerzalności cieplnej	$13 \cdot 10^{-6} / \text{K}$
Przewodnictwo właściwe	$17,2 \cdot 10^6 \text{ S/m}$
Struktura krystaliczna	Faza $\alpha$ - $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (A1), regularna ściennie centrowana Faza $\epsilon$ - $\text{P6}_3/\text{mmc}$ (A3), heksagonalna <i>(Występują dwie odmiany alotropowe, przejście fazowe występuje w temperaturze 417 °C)</i>
Konfiguracja elektronowa	$(\text{Ar})3\text{d}^84\text{s}^2$
Elektroujemność (Paulinga)	1,88
Twardość (wg Brinella, Mohsa)	1250 MPa, 5

### 10.3. Nikiel

Nikiel (Ni – niccolum) [87] jest pierwiastkiem 9 grupy – niklowców (Ni, Pd, Pt). Jest metalem bialo srebrzystym o lekko zloutym zabarwieniu. W normalnych warunkach atmosferycznych nie ulega utlenianiu co pozwalalo go wykorzystywac do zabezpieczania powierzchni podatnych na utlenianie. Jest metalem aktywnym chemicznie i czesto wykorzystywanym w przemysle elektronicznym i metalurgicznym. Dobrze przewodzi prąd elektryczny a takze cieplo, jest ferromagnetykiem, ktorego temperatura Curie wynosi 627 K. Zestawienie wlasciwosci tego pierwiastka przedstawiono w tabeli 7.

Tabela 7. Wlasciwosci fizyczne Niklu (Ni)

Wlasciwosci fizyczne	Wartosc
Masa atomowa	58,6934
Temperatura topnienia	1728 K
Temperatura wrzenia	3186 K
Gestość	8,90 g/cm <sup>3</sup>
Wspolczynn timerwodziwstwa ciepla	90,8 W/m·K
Wspolczynn timerwodziwzalnosci cieplnej	12,8·10 <sup>-6</sup> /K
Przewodnimerwodziwstwo wlasciwe	14,3·10 <sup>6</sup> S/m
Struktura krystaliczna	Fm $\bar{3}$ m (A1) - regularna sciennie centrowana
Konfiguracja elektronowa	(Ar)3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>
Elektrowjemnosć (Paulinga)	1,91
Twardosć (wg Brinella, Mohsa)	1000 MPa, 4

## 11. Przygotowanie składników

Próbki monokryształu  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2$  wykorzystywane do badań otrzymano ze składników o wysokich parametrach jakościowych. Nikiel użyty w krystalizacji występował w postaci peletu firmy Aldrich o czystości nie gorszej niż 99,97% (3N7), kobalt w postaci granulatu firmy Aldrich o czystości 99,5% (2N5) natomiast krzem o czystości 99,9999% (6N) pochodzący z Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie. Zgodnie z przedstawionymi diagramami równowag fazowych (Rys. 2, 3, 4) wybrano obszary, w których istnieje wysokie prawdopodobieństwo otrzymania monokrystalicznego roztworu stałego. Biorąc pod uwagę potrójny diagram równowag fazowych (Rys. 4) stwierdzono, że wybrane składy chemiczne pozwalają na otrzymanie monokrystalicznych roztworów stałych  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2$  dla wartości parametru  $x = 0,10; 0,25$  i  $0,50$ .

Aby przygotować poszczególne wsady składające się z kobaltu, niklu i krzemu przy zachowaniu odpowiednich proporcji masowych poszczególnych substratów, przeliczono procenty atomowe na procenty masowe substratów przy użyciu poniższych zależności [88].

Do obliczenia względnej masy atomowej wykorzystano następujące równanie:

$$M_{A,B,C} = xM_A + yM_B + zM_C, \quad (10)$$

gdzie:  $M_{A_xB_yC_z}$  – względna masa atomowa związku o wzorze stechiometrycznym  $A_xB_yC_z$ ,

$M_A, M_B, M_C$  – masa atomowa poszczególnych pierwiastków składowych.

Wyznaczenie procentowej wagowej zawartości pierwiastków w roztworze o przewidywanym składzie określono posługując się następującą zależnością:

$$W_A = \frac{xM_A}{M_{A,B,C}} 100\% \quad (11)$$

gdzie:  $W_A$  – procenty wagowe składnika  $A$  w związku o wzorze stechiometrycznym  $A_xB_yC_z$ ,  
 $M_{A_xB_yC_z}$  – względna masa atomowa związku o wzorze stechiometrycznym  $A_xB_yC_z$ ,  
 $M_A$  – masa atomowa składnika  $A$ .

Celem przeliczenia składu atomowego na wagowy zastosowano poniższą zależność [89]:

$$P_A = \frac{W_A M_B M_C}{W_A M_B M_C + W_B M_A M_C + W_C M_A M_B} 100\% , \quad (12)$$

$$P_B = \frac{W_B M_A M_C}{W_A M_B M_C + W_B M_A M_C + W_C M_A M_B} 100\% , \quad (13)$$

$$P_C = 100 - (P_A + P_B) , \quad (14)$$

Kontrolę poprawności obliczeń wykonywano obliczenia składu wagowego na atomowy przy użyciu poniższych zależności:

$$W_A = \frac{P_A M_A}{P_A M_A + P_B M_B + P_C M_C} 100\% , \quad (15)$$

$$W_B = \frac{P_B M_B}{P_A M_A + P_B M_B + P_C M_C} 100\% , \quad (16)$$

$$W_C = 100 - (W_A + W_B) , \quad (17)$$

gdzie:  $W_A$ ,  $W_B$ ,  $W_C$  – zawartość składnika w procentach wagowych,  $P_A$ ,  $P_B$ ,  $P_C$  – zawartość składnika w procentach atomowych,  $M_A$ ,  $M_B$ ,  $M_C$  – masa atomowa składnika.



Składniki użyte do przygotowania wsadów ważono przy pomocy wagi laboratoryjnej z kalibracją wewnętrzną RADWAG WSP 210/C/2 o dokładności odczytu 0,001g. Do przeprowadzenia procesów krystalizacji użyto 20 wcześniej przygotowanych wsadów, które były poddawane monokryształizacji przy użyciu technik Bridgmana i Czochralskiego. Zestawienie wsadów, z których otrzymano monokryształy wraz z ich oznaczeniami i masami poszczególnych substratów zamieszczono w tabeli 8.

*Tabela 8. Zestawienie naważek przygotowanych do dalszych prac.*

Symbol naważki	Masa składników $m$ [g]			Masa wsadu $m_c$ [g]	Symbol naważki	Masa składników $m$ [g]			Masa wsadu $m_c$ [g]
	Co	Ni	Si			Co	Ni	Si	
W1	6,472	6,253	11,925	24,650	W11	5,702	1,801	7,247	14,750
W2	6,487	6,147	12,366	25,000	W12	5,026	1,587	6,387	13,000
W3	6,573	6,228	12,529	25,330	W13	12,475	1,314	13,211	27,000
W4	5,579	5,287	10,635	21,500	W14	7,393	0,778	7,829	16,000
W5	3,373	3,197	6,430	13,000	W15	10,858	1,143	11,499	23,500
W6	2,832	2,626	4,842	10,300	W16	12,973	1,362	13,701	28,000
W7	5,544	0,584	5,872	12,000	W17	4,865	0,252	4,883	10,000
W8	8,215	2,595	10,440	21,250	W18	9,911	1,044	10,496	21,450
W9	9,046	2,857	11,496	23,400	W19	10,854	0	10,346	21,200
W10	11,404	3,602	14,493	29,500	W20	14,105	0	13,435	27,540

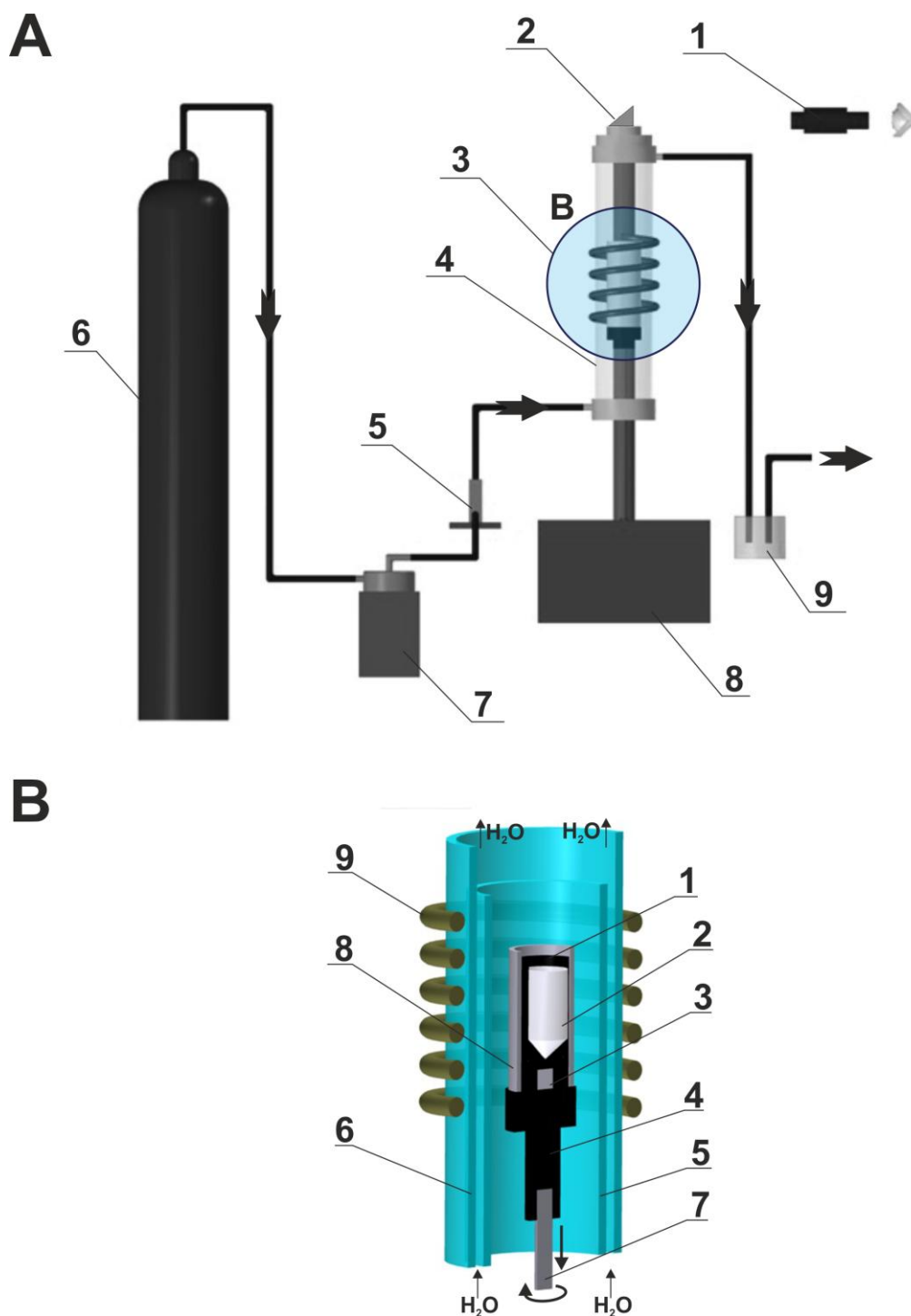
## 12. Charakterystyka stanowiska wzrostowego

Wszystkie procesy monokrystalizacji roztworów stałych  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2$  przeprowadzono przy użyciu zmodyfikowanego stanowiska wzrostowym BCG 256 firmy Metals Reaserch.

Schemat stanowiska przygotowanego do monokrystalizacji techniką Bridgmana przedstawiono na rys. 11A, a na rys. 11B pokazano szczegółowy schemat komory wzrostowej w przekroju częściowym.

W przypadku monokrystalizacji techniką Czochralskiego, stanowisko wzrostowe BCG 256 wymagało modyfikacji konstrukcji, co zostało przedstawione schematycznie na rys. 12A, natomiast szczegółowy przekrój komory wzrostowej zaprezentowano na rys. 12B.

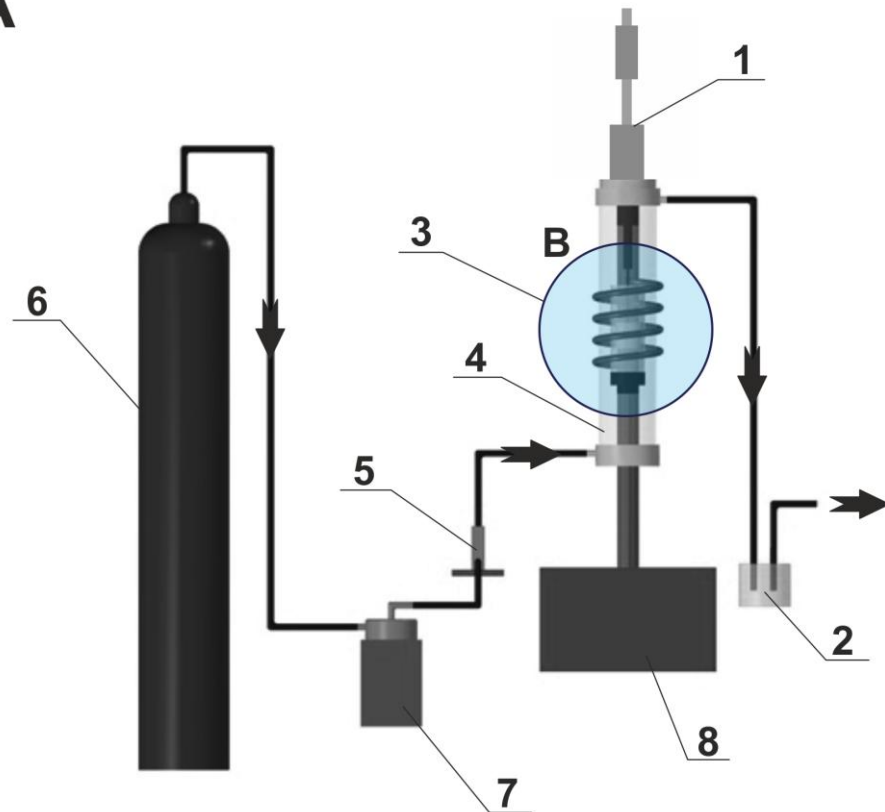
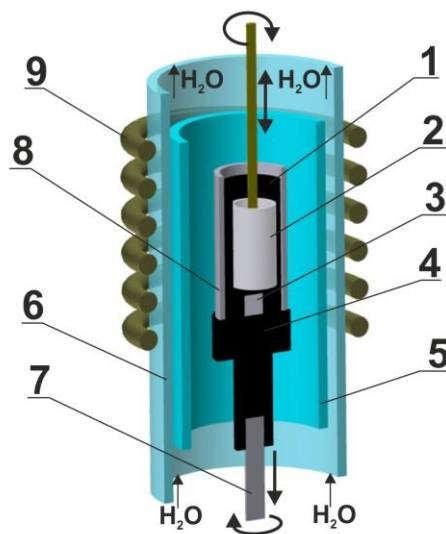
Monokrystalizacje prowadzone techniką Bridgmana i Czochralskiego były wykonywane przy niewielkim nadciśnieniu względem ciśnienia atmosferycznego w atmosferze helu o czystości 6N (99,9999%) firmy Linde. Hel przepływał przez komorę wzrostową ze stałą prędkością wynoszącą  $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Kontrola ilościowa dostarczanego helu odbywała się przy pomocy elektronicznego masowego regulatora przepływu gazu. Komora wzrostowa stanowiska BCG 256 ograniczona była dwoma współosiowymi rurami kwarcowymi, które były chłodzone wodą.



Rys.11. Stanowisko wzrostowe BCG256 w konfiguracji przygotowanej do monokrysztalizacji techniką Bridgmana wraz z przekrojem komory wzrostowej [90].

**A** – Stanowisko wzrostowe, gdzie: 1- pirometr optyczny, 2 – pryzmat, 3 – komora wzrostowa, 4 – rury kwarcowe, 5 – elektroniczny regulator przepływu gazu, 6 – butla z helem, 7 – wymrażarka, 8 – układ zasilający i napędowy stanowiska wzrostowego, 9 – bubler.

**B** – Komora wzrostowa, gdzie: 1- uchwyt grafitowy, 2 – tygiel, 3 – łącznik ceramiczny, 4 – podstawa grafitowa, 5 – wewnętrzna rura kwarcowa, 6 – zewnętrzna rura kwarcowa, 7 – trzpień prowadzący, 8 – ceramiczny ekran termiczny, 9 – cewka indukcyjna.

**A****B**

Rys.12. Stanowisko wzrostowe BCG256 w konfiguracji przygotowanej do monokrystalizacji techniką Czochralskiego wraz z przekrojem komory wzrostowej [90].

**A** – Stanowisko wzrostowe, gdzie: 1- układ napędowy mechanizmu wyciągania, 2 – bubler, 3 – komora wzrostowa, 4 – osłonowe rury kwarcowe, 5 – elektroniczny regulator przepływu gazu, 6 – butla z gazem ochronnym, 7 – wymrażarka, 8 – układ zasilający i napędowy stanowiska wzrostowego.

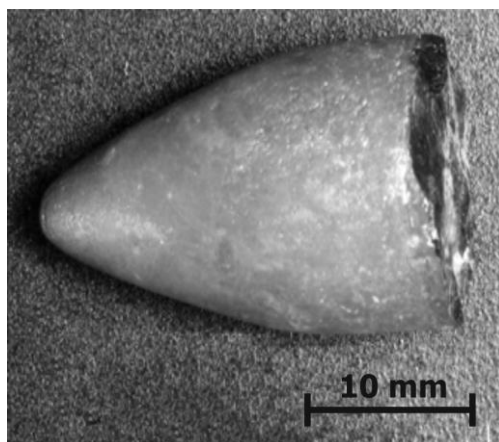
**B** – Komora wzrostowa, gdzie: 1 – uchwyt grafitowy, 2 – tygiel, 3 – łącznik ceramiczny, 4 – podstawa grafitowa, 5 – wewnętrzna rura kwarcowa, 6 – zewnętrzna rura kwarcowa, 7 – trzpień prowadzący, 8 – ceramiczny ekran termiczny, 9 – cewka indukcyjna.

### 13. Technika Bridgmana

Proces monokrysztalizacji techniką Bridgmana prowadzono w korundowych tyglach ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) firmy Almath o długości 120mm, średnicy zewnętrznej  $\phi = 22\text{mm}$  i ściance o grubości 2mm. Użyte tygle miały stożkowe zakończenie o kącie rozwarcia równym  $60^\circ$ . Poszczególne składniki użyte do przygotowania wsadów (Ni, Co, Si) były czyszczone chemicznie w kwasie HF o stężeniu 10% a następnie osuszane w strumieniu gorącego powietrza.

Tygiel napełniony wsadem był umieszczany w grafitowym uchwycie grzejnym wewnątrz komory wzrostowej znajdującej się wewnątrz współosiowych rur kwarcowych (Rys. 11B, poz. 5, 6). Komorę wzrostową zamykano a następnie usuwano powietrze i w to miejsce wtłaczano hel. Wsad był podgrzewany do temperatury około  $1500^\circ\text{C}$ . Temperaturę powierzchni roztopionego wsadu mierzono przy pomocy porównawczego pirometru optycznego Pyrolux 1 o zakresie pomiarowym  $700 \div 2000^\circ\text{C}$  o dokładności odczytu  $\pm 10^\circ\text{C}$ . Celem ułatwienia obserwacji powierzchni roztopu wykorzystywano pryzmat umieszczony na wzierniku górnej pokrywy komory wzrostowej. Po stopieniu wsadu poddawano go procesowi homogenizacji w temperaturze około  $1500^\circ\text{C}$  przez okres do 2 godzin. Po homogenizacji tygiel wraz z roztopionym roztworem Co-Ni-Si opuszczano do obszaru o niższej temperaturze. Prędkość ta została dobrana doświadczalnie poprzez przeprowadzenie serii wytopów z prędkościami opuszczania wsadu do obszaru niskiej temperatury od  $0,05\text{ mm/min}$  do  $10\text{ mm/min}$ . Prędkość opuszczania roztopu była stała przez cały czas krysztalizacji monokryształu. Przeprowadzone monokrysztalizacje techniką Bridgmana charakteryzowały się stałym gradientem temperatury, wynoszącym  $170\text{ K/cm}$ . Szczegółowe zestawienie otrzymanych monokryształów wraz z informacjami dotyczącymi przebiegu monokrysztalizacji przedstawiono w tabeli 9. Na rys.13 przedstawiono fotografię przykładowego wlewka po wyjęciu z tygla. Wszystkie parametry hodowli techniką

Bridgmana zostały dobrane doświadczalnie podczas prowadzonych prac badawczych [91, 92].



*Rys.13. Wlewek otrzymany techniką Bridgmana (WB25)*

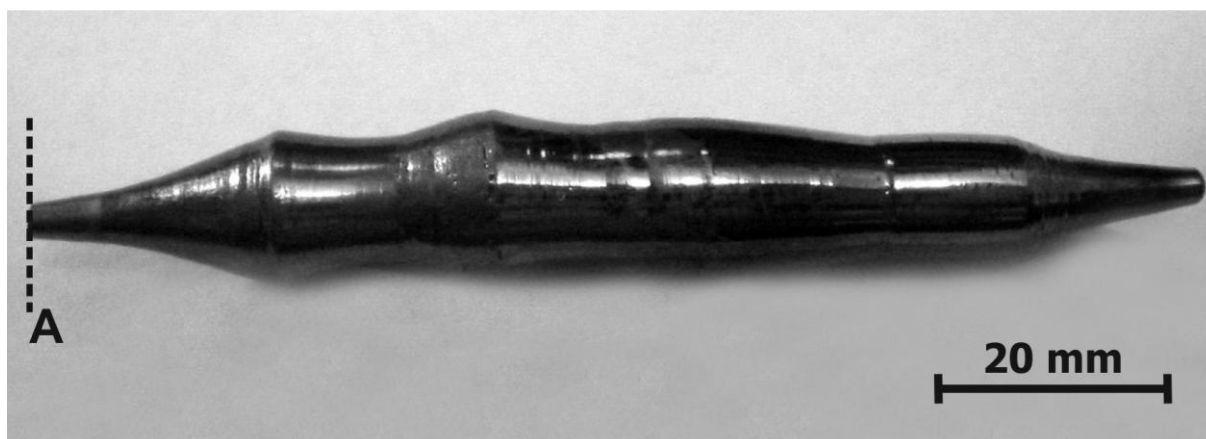
*Tabela 9. Zestawienie wytopów techniką Bridgmana z uwzględnieniem prędkości opuszczania*

Oznaczenie wlewka	Symbol naważki	Czas homogenizacji wsadu $t$ [min]	Prędkość opuszczania tygla, $v$ [mm/min]
WB10	W16	90	0,5
WB10'	W17	120	2,0
WB25	W11	90	0,5
WB25'	W8	70	5,0
WB50	W6	90	0,5
WB50'	W2	105	2,0
CoSi <sub>2</sub>	W19	90	0,5

## 14. Technika Czochralskiego

Procesy krystalizacji techniką Czochralskiego prowadzono przy użyciu tygli korundowych ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) firmy Almath o płaskim dnie. Przygotowanie wsadu do monokrystalizacji było prowadzone w analogiczny sposób jak dla techniki Bridgmana. Tygiel wypełniony wsadem był umieszczany w grafitowym uchwycie grzejmym wewnątrz komory wzrostowej tworzonej przez współosiowe rury kwarcowe (Rys. 12b). Komorę wzrostową zamykano i wypełniano helem, który tworzył atmosferę ochronną. Tak przygotowany wsad był podgrzewany aż do roztopienia i poddawany procesowi homogenizacji w fazie ciekłej przez 2 godziny. Po zakończeniu homogenizacji w roztopie zanurzano korundową rurkę o długości 100 mm i średnicy zewnętrznej 3 mm a wewnętrznej 2 mm. Rurka, w części zanurzonej w roztopie, była ażurowa na całym swoim obwodzie do wysokości 10 mm od jej zanurzonego końca. Użyta rurka korundowa miała za zadanie umożliwić powstanie zarodki i kontrolować kierunek wyciągania. Zanurzoną rurkę korundową wyciągano z roztopu z prędkościami od 0,1 do 0,7 mm/min przy prędkości obrotowej równej 15 obr/min [93, 94]. Podczas procesu otrzymywania monokryształów techniką Czochralskiego na bieżąco sterowano prędkością obrotową i szybkością wyciągania monokryształu z roztopu w celu utrzymania jego parametrów geometrycznych. Uzyskane monokryształy miały długość od 7 cm do 11 cm a ich średnice od 0,8 cm do 1,6 cm.

Na rys. 14 pokazano przykładową fotografię monokryształu otrzymanego techniką Czochralskiego, natomiast zestawienie otrzymanych monokryształów techniką Czochralskiego przedstawiono w tabeli 10.



Rys. 14. Monokryształ WCz25 otrzymany techniką Czochralskiego (linią kreskową A oznaczono miejsce wykonania przewężenia szyjki i odcięcia monokryształu od rurki korundowej).

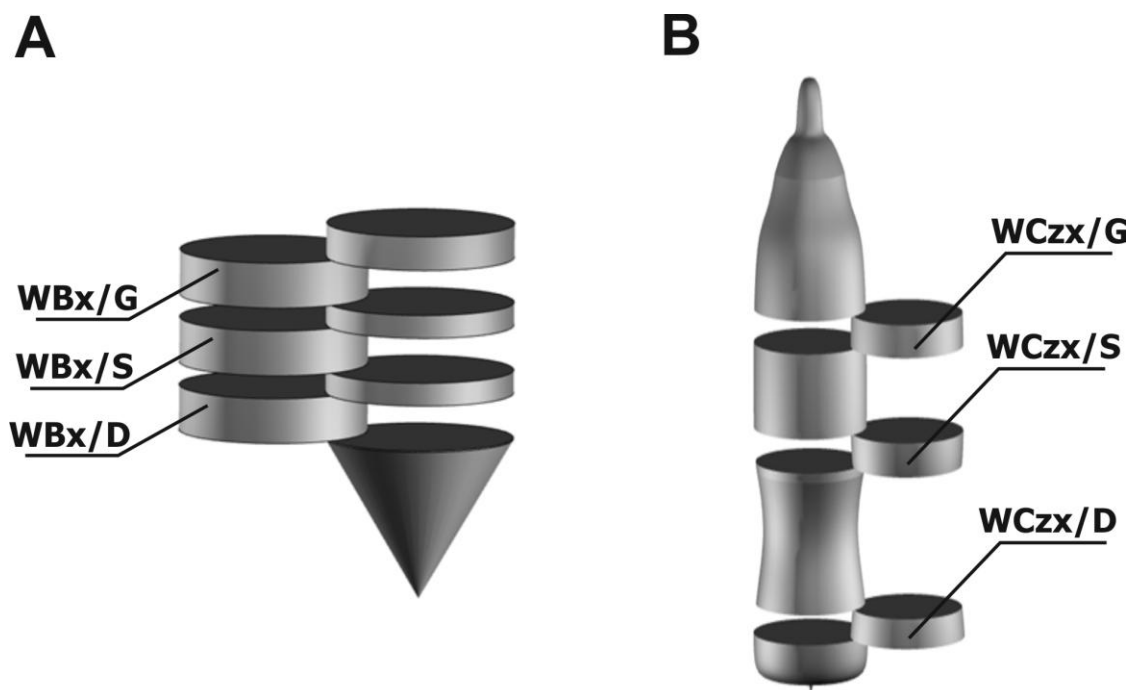
Tabela 10. Zestawienie monokryształów otrzymanych techniką Czochralskiego

Oznaczenie monokryształu	Symbol naważki	Czas homogenizacji $t$ [min]	Prędkość wyciągania $v$ [mm/min]	Prędkość obrotowa $\omega$ [obr/min]
WCz10	W15	60	0,1 – 0,7	12 – 16
WCz25	W10	60	0,1 – 0,7	12 – 16
WCz50	W3	60	0,1 – 0,7	12 – 16
CoSi <sub>2</sub>	W20	60	0,1 – 0,7	12 - 16



## 15. Przygotowanie próbek do badań

Wszystkie otrzymane monokryształy zostały pocięte na próbki przeznaczone do dalszych badań przy pomocy przecinarki elektroiskrowej SERVOMET SMD firmy METALS RESEARCH. Monokryształy otrzymane techniką Bridgmana zostały pocięte zgodnie ze schematem pokazanym na rys. 15A, natomiast monokryształy otrzymane techniką Czochralskiego pocięto zgodnie ze schematem przedstawionym na rys. 15B. Zastosowano oznaczenia widoczne na rys. 15A i rys. 15B, natomiast szczegółowe zestawienie informacji dotyczących użytych oznaczeń zestawiono w tabeli 11.



Rys.15. Schemat przygotowania próbek monokryształów roztworów stałych Co-Ni-Si, gdzie: A – próbki z monokryształów otrzymanych techniką Bridgmana, B - próbki z monokryształów otrzymanych techniką Czochralskiego

*Tabela 11. Zestawienie otrzymanych monokryształów wraz z oznaczeniami badanych próbek, gdzie: W – ogólne oznaczenie próbek omawianych w niniejszej pracy, B – oznacza technikę Bridgmana, Cz – oznacza technikę Czochralskiego, D – próbka pobrana z dolnej części monokryształu, S – próbka pobrana ze środkowej części monokryształu, G – próbka pobrana z górnej części monokryształu.*

<b>Technika Bridgmana</b>				
Skład monokryształów	Oznaczenie monokryształu	Oznaczenie próbki		
		<b>D</b>	<b>S</b>	<b>G</b>
$\text{Co}_{0,90}\text{Ni}_{0,10}\text{Si}_2$	<b>WB10</b>	WB10/D	WB10/S	WB10/G
$\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{Si}_2$	<b>WB25</b>	WB25/D	WB25/S	WB25/G
$\text{Co}_{0,50}\text{Ni}_{0,50}\text{Si}_2$	<b>WB50</b>	WB50/D	WB50/S	WB50/G
<b>Technika Czochralskiego</b>				
Skład monokryształów	Oznaczenie monokryształu	Oznaczenie próbki		
		<b>D</b>	<b>S</b>	<b>G</b>
$\text{Co}_{0,90}\text{Ni}_{0,10}\text{Si}_2$	<b>WCz10</b>	WCz10/D	WCz10/S	WCz10/G
$\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{Si}_2$	<b>WCz25</b>	WCz25/D	WCz25/S	WCz25/G
$\text{Co}_{0,50}\text{Ni}_{0,50}\text{Si}_2$	<b>WCz50</b>	WCz50/D	WCz50/S	WCz50/G

## 16. Omówienie metod badawczych

### 16.1. Metalografia

Wszystkie próbki wycięte z otrzymanych monokryształów poddano dwuetapowemu procesowi przygotowania do badań metalograficznych. W pierwszym etapie przeprowadzono mechaniczne szlifowanie próbek na papierach ściernych o różnych gradacjach (320 – 2000) a następnie polerowanie mechaniczne na suknach w zawieszynie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o wielkości ziarna od 0,05 do 3  $\mu\text{m}$ . Szlifowanie i polerowanie prowadzono przy użyciu półautomatycznych i automatycznych polerek z serii FORCIMATE firmy METKON. W drugim etapie przygotowania próbek wykorzystano proces polerowania chemicznego. Do tego celu użyto 3% wodnego roztworu kwasu fluorowodorowego (HF). W celu ujawnienia mikrostruktury powierzchni zglądów przeprowadzono trawienie chemiczne w 30% wodnym roztworze wodorotlenku potasu (KOH) w temperaturze 50°C [95].

Tak przygotowane próbki były poddawane obserwacji metalograficznej metodą świetlną i elektronową. Do badań próbek metodą konwencjonalną używano mikroskopu świetlnego NIKON ALPHAPHOT 2, natomiast badania elektronowe wraz z analizą składu fazowego wybranych obszarów wykonywano przy pomocy mikroskopu skaningowego firmy JEOL model JSM-6480 z przystawką EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). Pomiary elektronowe prowadzono dla wartości napięcia przyspieszającego  $U = 20\text{kV}$  natomiast czas w jakim wykonywano punktową mikroanalizę fazową wynosił 50 s.

W pierwszej kolejności badano powierzchnie próbek otrzymanych techniką Bridgmana. Analizę prowadzono w obszarach, na których obserwowano charakterystyczną mikrostrukturę powierzchni zglądów. Starano się tak dobrać miejsca rejestracji mikrofotografii aby obserwowany obszar był w jak najmniejszym stopniu poddany oddziaływaniom

niepożądanym (np. poprzez bezpośredni wpływ ścianek tygla na proces krystalizacji wlewka). Podczas obserwacji starano się obserwować środkowy obszar przygotowanego poprzecznego przekroju wlewka. Podczas badań monokryształów otrzymanych techniką Czochralskiego starano się utrzymać założenia przyjęte dla analizy powierzchni próbek otrzymanych techniką Bridgmana. W przypadku próbek otrzymanych techniką Czochralskiego także starano się dobierać obszar obserwacji tak, aby nie wpływały na niego zjawiska związane z gradientami temperaturowymi wynikającymi z oddziaływań różnych faz (monokryształ – otoczenie). Starano się, aby obszar obserwacji nie był położony zbyt blisko ścianek bocznych otrzymanego monokryształu.

## **16.2. Rentgenowskie metody badań**

Promieniowanie rentgenowskie powstaje w wyniku zderzenia elektronów emitowanych przez katodę z materiałem anody. Wiązka wyemitowanych elektronów przed zderzeniem z materiałem anody jest przyspieszana przy pomocy wysokiego napięcia rzędu dziesiątek tysięcy volt  $V$  do prędkości, maksymalnie równej około  $1/3c$ . Tak rozpędzone elektrony po zderzeniu z anodą powodują emisję promieniowania rentgenowskiego. Sam proces powstawania promieniowania rentgenowskiego jest wynikiem oddziaływania rozpędzonych elektronów ze strukturą elektronową materiału, w który uderzają. Promieniowanie rentgenowskie powstałe po zderzeniu z materiałem anody jest mieszaniną fal elektromagnetycznych o różnych długościach  $\lambda$ , natomiast natężenie  $I$  tych fal jest w głównej mierze zależne od prędkości, z jaką elektrony uderzyły w powierzchnię, a co za tym idzie od napięcia, jakim je przyspieszano. Powstałe widma promieniowania rentgenowskiego można podzielić na widma ciągłe i widma charakterystyczne. Natężenie widma ciągłego rośnie wraz ze wzrostem napięcia przyspieszającego elektrony w lampie rentgenowskiej, a graniczna

wartość długości fali  $\lambda_{gr}$  maleje ze wzrostem napięcia. W przypadku widma charakterystycznego, na tle widma ciągłego występują linie charakterystyczne dla konkretnego materiału anody  $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$  i  $K_{\beta}$ , którym odpowiadają określone długości fali  $\lambda_{K\alpha 1}$ ,  $\lambda_{K\alpha 2}$  i  $\lambda_{K\beta}$ . Znajomość długości fali emitowanego promieniowania rentgenowskiego pozwala nam na uzyskanie precyzyjniejszych informacji o badanym materiale, gdyż różne materiały różnie oddziałują z wybranymi długościami fali charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego [96].

Promieniowanie rentgenowskie, zarówno w postaci promieniowania ciągłego (białego) jak i promieniowania charakterystycznego jest promieniowaniem jonizującym i przenikliwym, które penetruje strukturę materiału. W zależności od użytej techniki pomiarowej korzystamy z wybranego rodzaju widma promieniowania rentgenowskiego. Jednak bez względu na widmo promieniowania rentgenowskiego, które wykorzystujemy w badaniach, oddziaływanie tego promieniowania z materią krystaliczną jest zgodne z równaniem Bragga [97]:

$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad (18)$$

gdzie:  $\lambda$  – długość promieniowania rentgenowskiego,  $d$  – odległość między płaszczyznami sieci krystalicznej,  $\theta$  - kąt ugięcia wiązki rentgenowskiej na sieci krystalicznej.

### 16.2.1. Rentgenowska analiza fazowa

Jakościowa analiza fazowa próbek była prowadzona na monokryształach, które wcześniej były poddawane badaniom metalograficznym. Do badań rentgenowskich wykorzystano dwa dyfraktometry, Philips PW 1130 oraz Inel 2107. Dyfraktometr Inel 2107 był wyposażony w lampę kobaltową generującą promieniowanie monochromatyczne  $Co_{K\alpha 1}$  o długości fali  $\lambda=1,78898 \text{ \AA}$  a za rejestrację informacji zwrotnej odpowiadał licznik

pozycyjnie czuły. W przypadku dyfraktometru Philips PW 1130 używano promieniowania lampy miedzianej  $\text{Cu}_{K\alpha 1}$  o długości  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$  a za rejestrację sygnału odpowiadał detektor proporcjonalny. Dla obu użytych dyfraktometrów stosowano takie same parametry elektryczne zasilania lampy, prąd emisyjny  $I = 20 \text{ mA}$  i napięcie przyspieszające  $U = 40 \text{ kV}$  a także monochromatory grafitowe. Otrzymane dyfraktogramy rejestrowano w zakresie kątowym  $20^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$  z krokiem pomiarowym równym  $\Delta 2\theta \approx 0,05^\circ$  a czas zliczania wynosił 4 s. Pomiary prowadzono przy ciśnieniu atmosferycznym i w temperaturze pokojowej.

Tak otrzymane dyfraktogramy poddawano obróbce cyfrowej z wykorzystaniem oprogramowania Philips X'Pert Graphics and Identify oraz Highscore Plus. Przeprowadzono identyfikację faz przy pomocy kartotek ICDD oraz danych dostępnych w powyższych programach komputerowych.

Badaniom dyfraktometrycznym poddano próbki pobrane ze wszystkich wyodrębnionych fragmentów monokryształów. Dla każdego z analizowanych monokryształów zestawiono po trzy reprezentatywne dyfraktogramy pochodzące z poszczególnych próbek. Osobno zamieszczono dyfraktogramy próbek pochodzących z monokryształów otrzymanych techniką Bridgmana i techniką Czochralskiego.

Dla wszystkich badanych próbek wyznaczono parametry sieciowe  $a_0$ . Do wyznaczenia parametru sieciowego wykorzystano refleksy dyfrakcyjne o możliwie największym natężeniu rejestrowane dla dużych kątów  $2\theta$ . W celu wyznaczenia parametru sieciowego  $a_0$  użyto następującej zależności [96]:

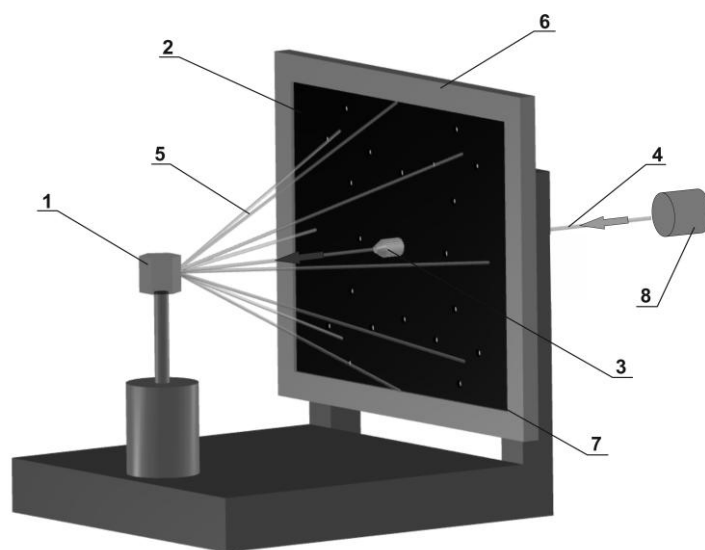
$$a_0 = \sqrt{\left(\frac{\lambda}{2 \sin \theta}\right)^2 \cdot (h^2 + k^2 + l^2)} , \quad (19)$$

gdzie:  $\lambda$  – długość promieniowania rentgenowskiego,  $\theta$  – kąt występowania refleksu dyfrakcyjnego,  $hkl$  – wskaźniki wybranego refleksu dyfrakcyjnego.

Tak wyznaczone wartości parametrów sieciowych  $a_0$  dla wszystkich badanych próbek zostały wykorzystane do wyznaczenia liniowej zależności Vegarda.

### 16.2.2. Technika Lauego

Technika Lauego została użyta w celu określenia jakości próbek oraz identyfikacji orientacji krystalograficznej otrzymanych monokryształów [98]. Do badań wykorzystano technikę promieni zwrotnych a rejestrację wiązki dyfrakcyjnej prowadzono na błonach fotograficznych Agfa Structurix D5. Źródłem polichromatycznego promieniowania rentgenowskiego była lampa z anodą molibdenową. Odległość błony fotograficznej od powierzchni badanej próbki wynosiła 40 mm a wymiary otrzymywanych lauegramów to 80 x 100 mm. Czas naświetlania poszczególnych lauegramów wynosił 60 min. Próbkę o średnicy około 15 mm i grubości 2 mm były montowane na głowicach goniometrycznych zainstalowanych w kamerach PKB-96A i PKCO-2 o kącie rejestracji wiązki odbitej  $45^\circ$  (Rys 16).



Rys. 16. Schemat ideowy stanowiska do badań techniką Lauego w promieniowaniu odbitym: 1 – badany monokryształ, 2 – powierzchnia rejestrująca refleksy (klisza fotograficzna - lauegram), 3 – kolimator, 4 – pierwotna wiązka promieniowania rentgenowskiego, 5 – odbite wiązki

promieniowania rentgenowskiego, 6 – kaseta na kliszę fotograficzną, 7 – zarejestrowane refleksy dyfrakcyjne, 8 – źródło promieniowania.

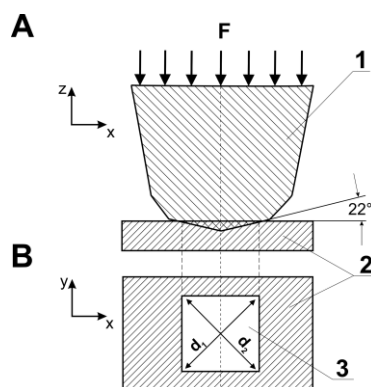
Próbki pobrane z otrzymanych monokryształów instalowano w taki sposób aby wiązka padającego promieniowania rentgenowskiego była równoległa do osi wzrostu monokryształu.

Proces identyfikacji refleksów i wskaźnikowania lauegramów przeprowadzono przy wykorzystaniu oprogramowania Q-Laue.

### 16.3. Pomiar mikrotwardości

Otrzymane monokryształy poddano badaniom mającym określić wpływ zawartości niklu w roztworze stałym  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2$  na ich mikrotwardość. W tym celu wykorzystano pomiar mikrotwardości techniką Vickersa [99]. Technika ta jest typową metodą pomiaru mikrotwardości. Dzięki wykonaniu dużej ilości pomiarów i wyeliminowaniu błędów związanych z wymiarami odcisku wgłębnika poprzez uśrednieniu wartości przekątnych odcisku osiągnięto wysoką powtarzalność i dokładność pomiarów.

Badania wykonywano przy użyciu twardościomierza PMT-3. Jako wgłębnika używano diamentowego ostrosłupa prawidłowego o podstawie kwadratowej i kącie między przeciwległymi ścianami  $\alpha = 136^\circ \pm 0,5^\circ$ . Schematyczny wygląd wgłębnika i wykonanego nim odcisku pokazano na rys. 17.

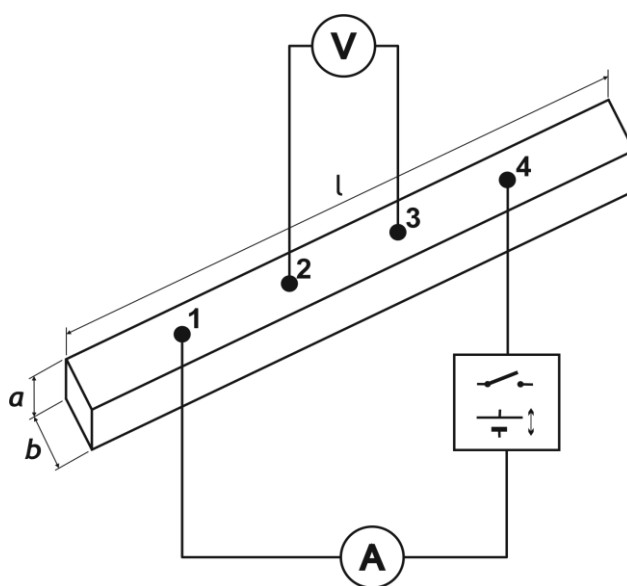


Rys. 17. Schemat przedstawiający wykonanie pomiaru mikrotwardości techniką Vickersa [100]: A – geometria przyłożenia wgłębnika do próbki, B – widok odcisku po odjęciu obciążenia (1 – wgłębnik, 2 – próbka, 3 – odcisk po wykonaniu testu)



#### 16.4. Oporność właściwa

Do określenia oporności właściwej  $\rho$  badanych próbek użyto standardowej czteropunktowej metody stałoprądowej (DC). Pomiary oporu prowadzono w zakresie temperatur (300 - 4,2) K w zerowym polu magnetycznym  $B$ . Zastosowana standardowa metoda czteropunktowa pozwoliła na wyeliminowanie oporów kontaktów i drutów przyłączających. Schemat rozmieszczenia kontaktów do pomiaru oporu przedstawiono na rys.18.



Rys. 18. Schemat układu pomiarowego dla standardowej metody czteropunktowej (punkty 1,2,3,4 są to miejsca przyłączenia kontaktów).

Do pomiaru spadków napięć użyto nanowoltomierza firmy Keithley model 2182. Próbkę o wymiarach  $a = 2$  mm,  $b = 2$  mm i  $l = 10$  mm były wycięte ze środkowego obszaru otrzymanych monokryształów w płaszczyźnie prostopadłej do osi ich wzrostu. Złącza pomiarowe w postaci drucików miedzianych zostały przytwierdzone do powierzchni badanych próbek przy pomocy pasty srebrowej. Odległość między punktami pomiarowymi 1, 2, 3, 4 była stała i wynosiła 2 mm.

Oporność właściwą  $\rho$  określano z zależności:

$$\rho = R_{próbkki} \frac{S}{l} = \frac{V_U}{i} \frac{S}{l} = \frac{U}{i} \frac{a*b}{l} \quad (20)$$

gdzie:  $R_{próbkki}$  – opór elektryczny próbki [ $\Omega$ ],  $S$  – pole przekroju próbki [ $m^2$ ],  $l$  – długość próbki [ $m$ ],  $V_U$  – spadek napięcia [ $V$ ],  $i$  – natężenie prądu przepływającego przez próbkę [ $A$ ].

### 16.5. Pomiar termosiły

Pomiar termosiły ( $S$ ) otrzymanych monokryształów prowadzono w zerowym polu magnetycznym w przedziale temperaturowym od temperatury pokojowej do temperatury około 15 K gdzie wartość termosiły była najniższa. Próbki do badań były przygotowane w postaci równoległościennych płytek o wymiarach  $2 \times 2 \times 10 \text{ mm}^3$ . Próbki umieszczano między „masywnymi” blokami miedzianymi, które były połączone z elementami grzejnymi oraz precyzyjnie kalibrowanymi termometrami. Elementy grzejne utrzymywane były w stałej temperaturze, różnej dla obu końców próbki, co pozwalało na pomiar termosiły w założonym gradiencie temperatury. Zastosowana technika pomiarowa pozwoliła oszacować błąd pomiaru termosiły na poziomie  $0,1 \text{ } \mu\text{V/K}$ . Szczegółowy opis zastosowanej techniki pomiarowej został omówiony w pracach [101, 102].

### 16.6. Pomiar ciepła właściwego

Przeprowadzono pomiary kalorymetryczne ciepła właściwego metodą adiabatyczną [103] próbek pobranych z otrzymanych monokryształów. Przygotowane próbki były płytkami równoległościennymi o wymiarach  $2 \times 2 \times 10 \text{ mm}^3$  i masie około 0,50 g. Zostały osadzone w komorze kriostatycznej na masywnym stoliku miedzianym a do ich powierzchni mocowano

złote złącza elektryczne. Przy użyciu cienkich folii o wysokiej przewodności cieplnej ustabilizowano kontakt pomiędzy miedzianym stolikiem pomiarowym a badaną próbką. Tak przygotowane stanowisko szczelnie zamykano i odpompowywano powietrze z układu. Następnie próbka została schłodzona do temperatury ciekłego helu i po ustabilizowaniu parametrów rozpoczęto pomiary. Ze względu na to, że pomiary kalorymetryczne są bardzo czasochłonne cały proces był nadzorowany przez system komputerowy współpracujący z mikro i nanowoltomierzami firmy Keithley. Podczas pomiarów próbka była grzana przez czas  $t = 130$  s z krokiem  $\Delta T = 1,8$  K a następnie stabilizowana termicznie przez czas  $t = 400$  s. Wszystkie pomiary wykonywano przy zerowym polu magnetycznym,  $\mathbf{B} = 0$ . Komputerowy układ sterowania zapewniał stabilność temperatury oraz dobór czasów grzania i stabilizacji termicznej w układzie pomiarowym. W konsekwencji podane powyżej czasy i temperatury były na bieżąco korygowane.

## 17. Wyniki badań

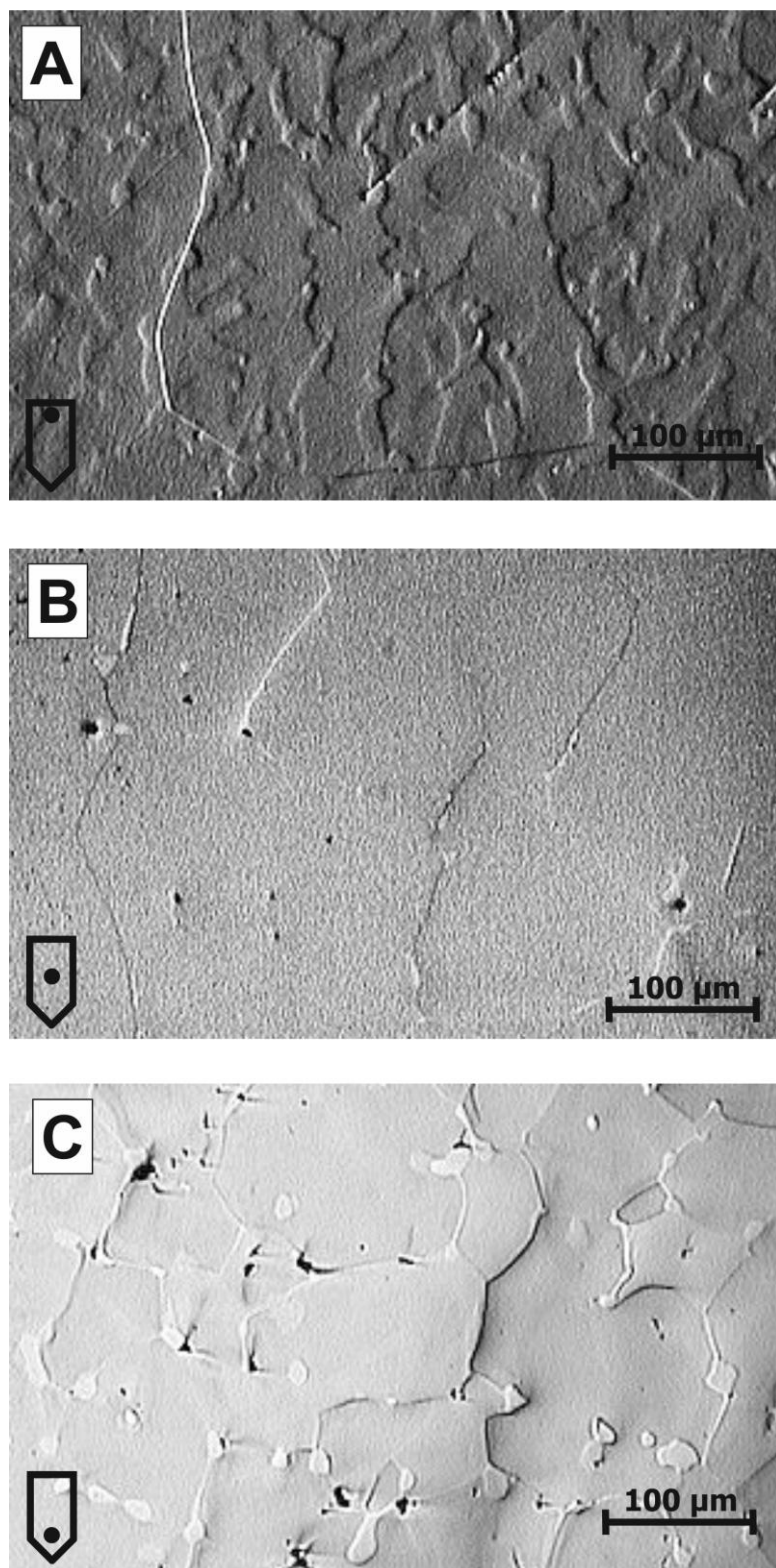
### 17.1. Metalografia

Korzystając z metodyki badawczej przedstawionej w rozdziale 16.1 wszystkie wyodrębnione próbki poddano optycznej analizie metalograficznej. Każda z badanych powierzchni była przygotowywana z zachowaniem precyzyjnego reżimu technologicznego a obserwacje prowadzono w tych samych warunkach laboratoryjnych. W celu ułatwienia lokalizacji obszarów, z których pobrano próbki do badań, na wszystkich mikrofotografiach umieszczono w lewym dolnym rogu piktogramy. Piktogramy znajdujące się na mikrofotografiach są różne dla techniki Bridgmana i Czochralskiego, w schematyczny sposób przedstawiają wygląd otrzymanych monokryształów.

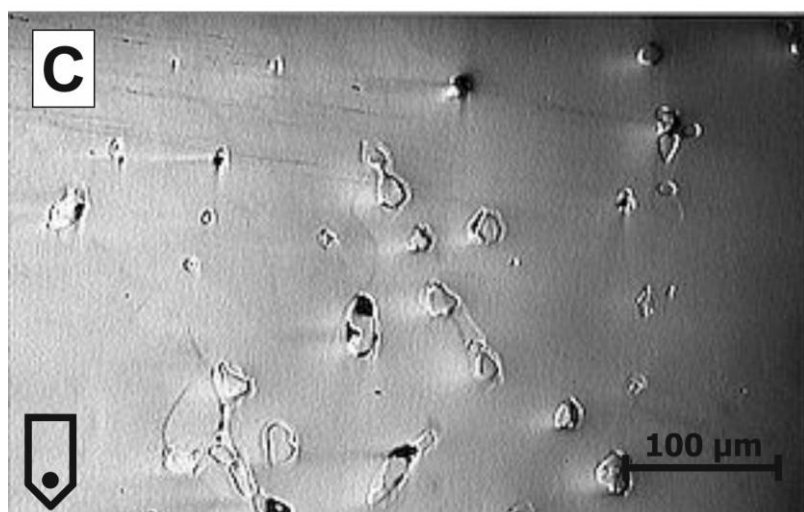
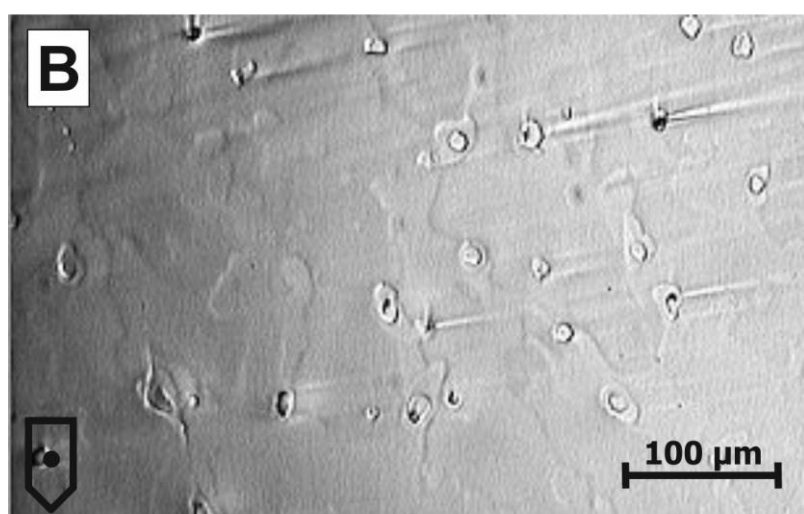
#### 17.1.1. Mikrostruktura monokryształów otrzymanych techniką Bridgmana

Na rys. 19, 20 i 21 przedstawiono morfologię zglądów próbek pobranych z monokryształów otrzymanych techniką Bridgmana. Badane próbki pochodziły z monokryształów o składzie  $\text{Co}_{0,90}\text{Ni}_{0,10}\text{Si}_2$  (Rys. 19),  $\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{Si}_2$  (Rys. 20),  $\text{Co}_{0,50}\text{Ni}_{0,50}\text{Si}_2$  (Rys. 21). Wszystkie obserwowane powierzchnie ujawniły strukturę ziarnistą z występującymi wtrąceniami na granicach ziaren (Rys. 19A, 19C, 20 i 21) a także zaobserwowano występowanie obszarów których mikrostruktura jest różna od powierzchni obserwowanych ziaren. Obserwowano także występowanie wtrąceń na powierzchni ziaren (rys. 19B, 20B), których mikrostruktura jest podobna do wtrąceń obserwowanych na granicach ziaren. Poszczególne badane powierzchnie różniły się morfologią a w szczególności wielkością ziaren i ilością wtrąceń występujących na obserwowanym obszarze. Należy też zwrócić uwagę na zróżnicowany efekt trawienia chemicznego badanych

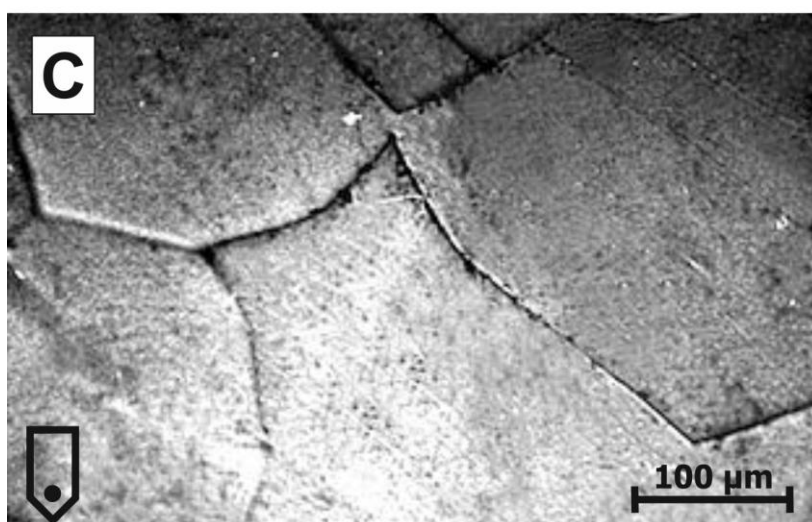
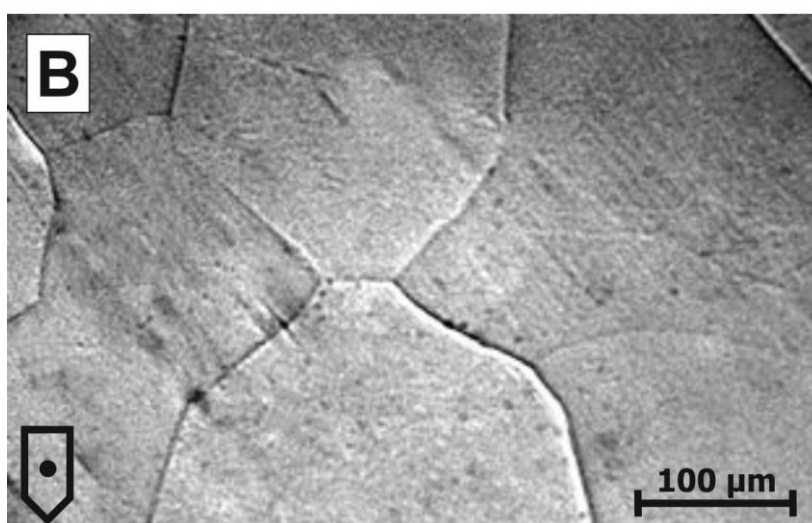
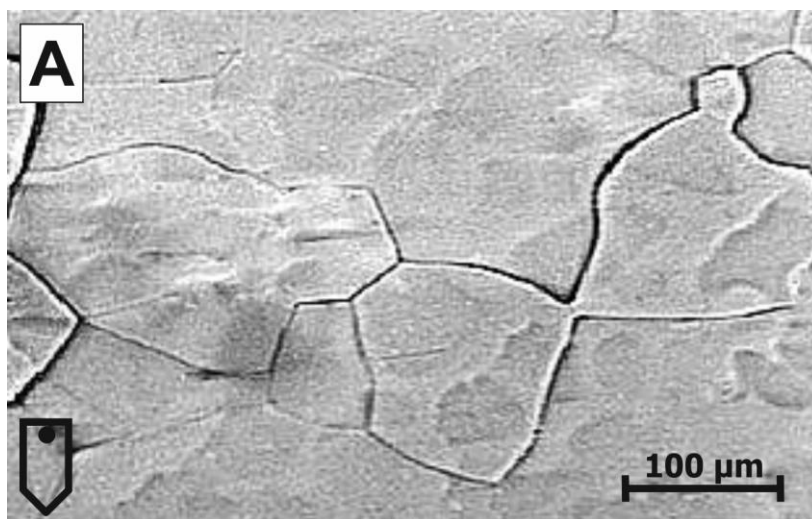
powierzchni. Najmniejszą podatność na działanie roztworu trawiącego wykazała próbka o składzie  $\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{Si}_2$  (Rys. 20). Obserwując zarejestrowane obrazy zgładów, dotyczy to wszystkich badanych próbek, można też zauważyć że najbardziej jednorodne, a zarazem najlepsze jakościowo są powierzchnie obserwowane dla próbek pobranych ze środka monokryształu. Na obrazach pokazanych na rys. 19B i rys. 21B obserwujemy wyraźne i duże ziarna mające jednorodny charakter na całej swojej powierzchni i sąsiadujące z innymi ziarnami o podobnych rozmiarach i morfologii. Granice między obserwowanymi ziarnami mają charakter stały i równomierny co do ich szerokości, co pozwala stwierdzić, że proces krystalizacji miał charakter powtarzalny dla każdego z wytopów. Próbkę otrzymaną z monokryształu  $\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{Si}_2$  (Rys. 20) charakteryzują się najbardziej jednorodną powierzchnią na obserwowanym obszarze zgładu. Widzimy na wszystkich badanych próbkach bardzo jednorodną mikrostrukturę, bez wyraźnego uwidocznienia struktury ziarnistej, z występującymi wytrąceniami/wydzieleniami ulokowanymi w przypadkowych miejscach. Obserwując rys. 20B możemy zauważyć dyskretną strukturę, która może zostać zidentyfikowana jako granice struktury ziarnistej. Jednak nie można tego stwierdzić jednoznacznie.



Rys. 19. Morfologia powierzchni próbek pochodzących z monokryształu  $\text{Co}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{Si}_2$  otrzymanego techniką Bridgmana (A – próbka WB10/G, B – próbka WB10/S, C – próbka WB10/D). Piktogramy na mikro fotografiach wskazują obszar z którego pobrano próbki do badań.



Rys. 20. Morfologia powierzchni próbek pochodzących z monokryształu  $\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{Si}_2$  otrzymanego techniką Bridgmana (A – próbka WB25/G, B – próbka WB25/S, C – próbka WB25/D). Piktogramy na mikro fotografiach wskazują obszar z którego pobrano próbki do badań.

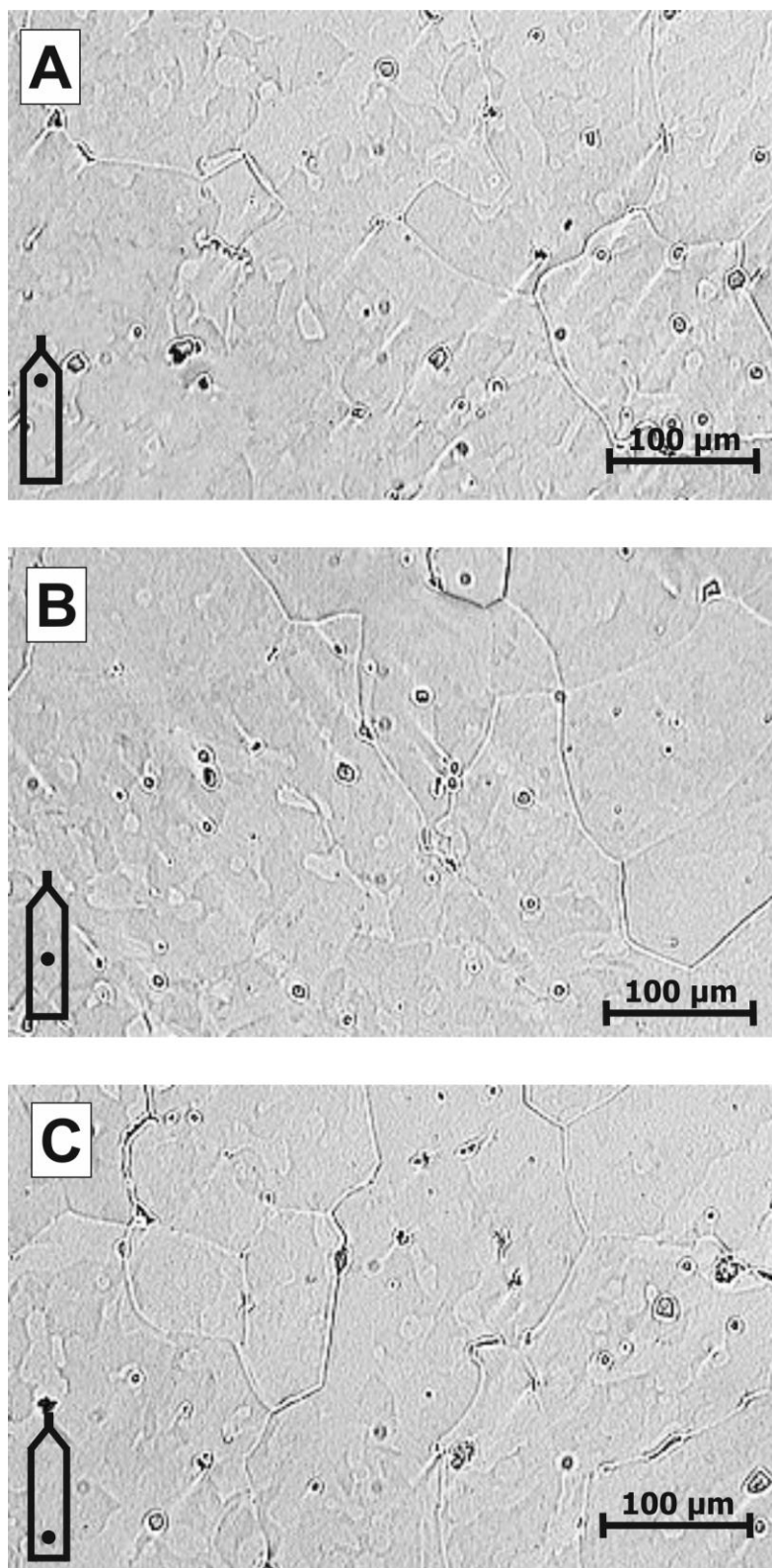


Rys. 21. Morfologia powierzchni próbek pochodzących z monokryształu  $\text{Co}_{0,50}\text{Ni}_{0,50}\text{Si}_2$  otrzymanego techniką Bridgmana (A – próbka WB50/G, B – próbka WB50/S, C – próbka WB50/D). Piktogramy na mikro fotografiach wskazują obszar z którego pobrano próbki do badań.

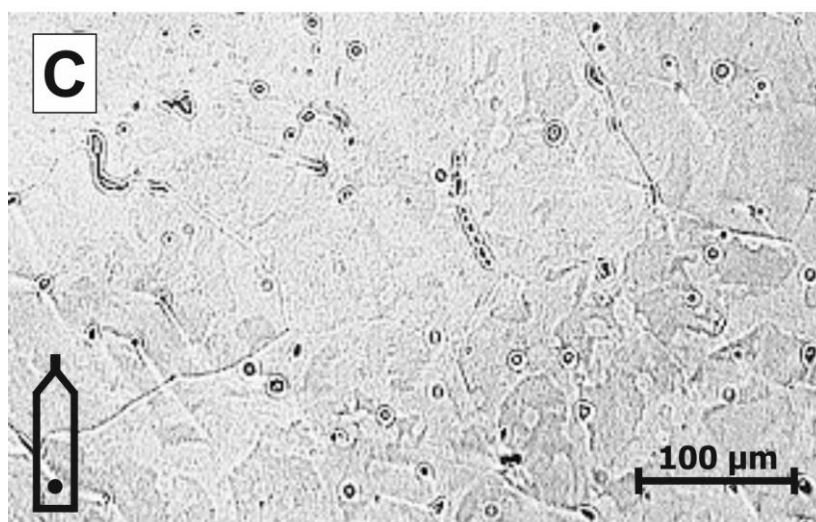
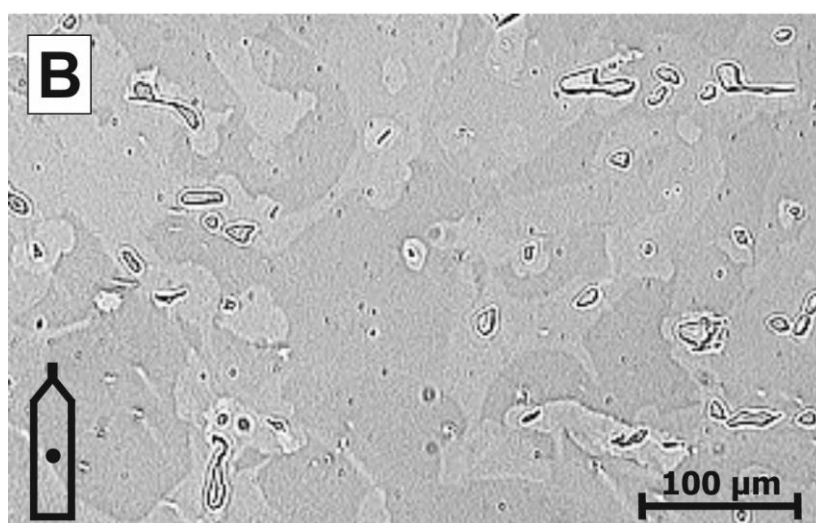
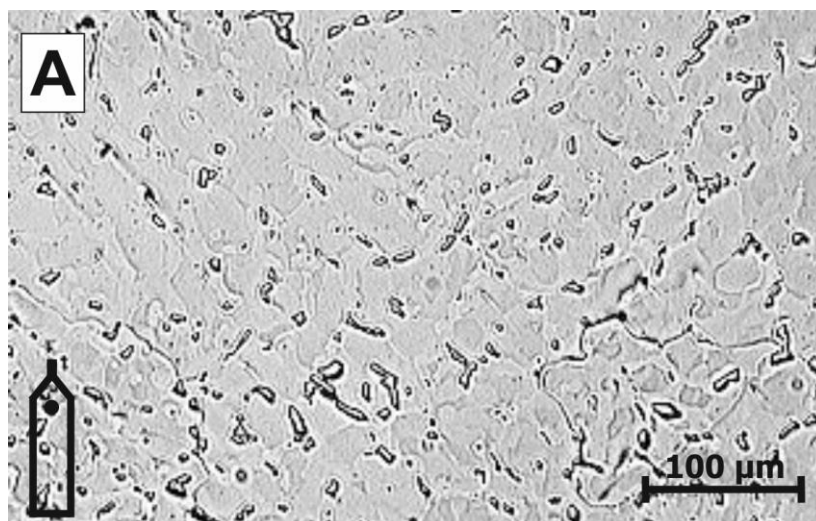


### 17.1.2. Mikrostruktura monokryształów otrzymanych techniką Czochralskiego

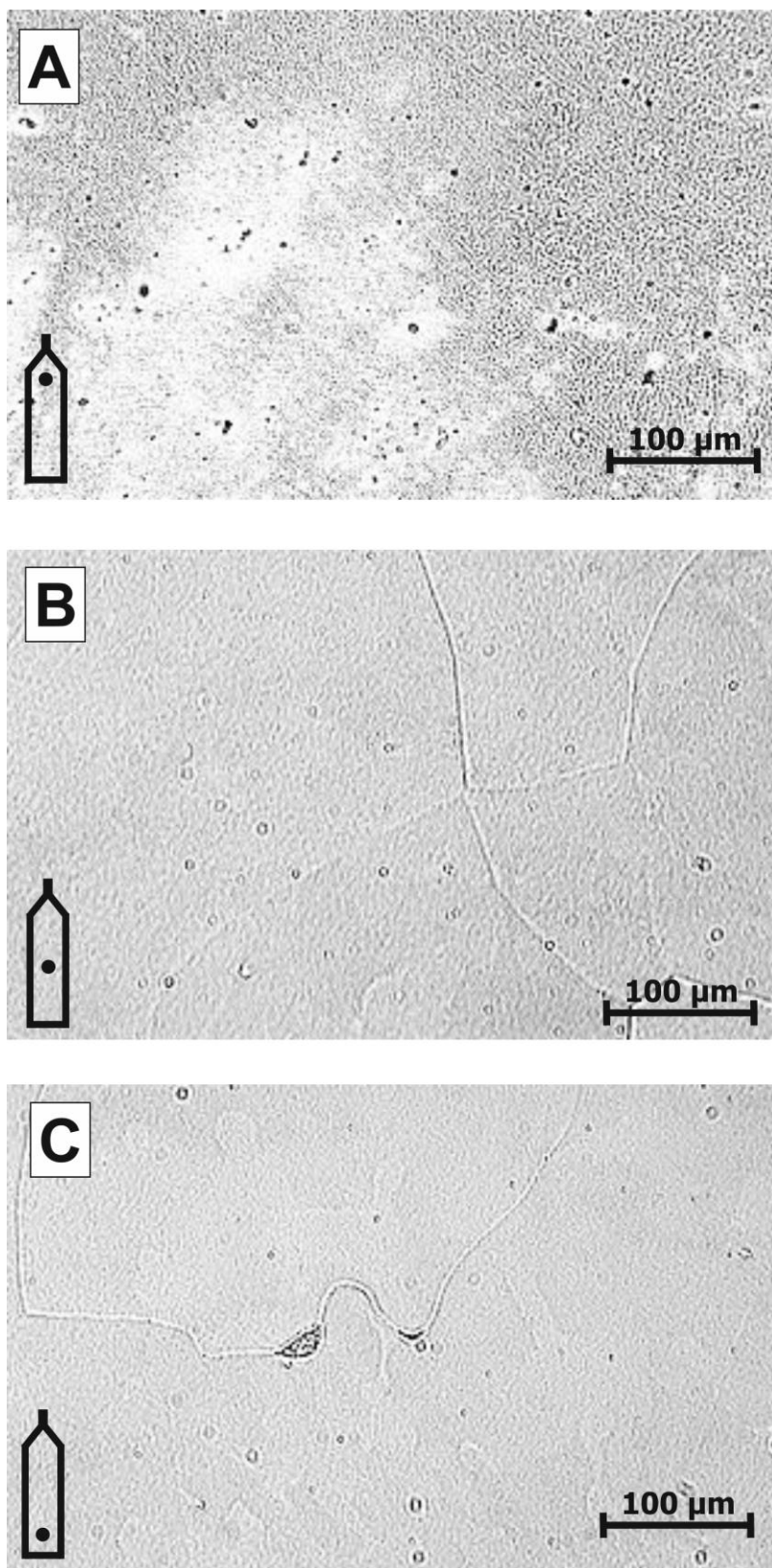
Morfologię powierzchni zglądów próbek z monokryształów otrzymanych techniką Czochralskiego przedstawiono na rys. 22, 23, 24. Prowadzone procesy krystalizacji pozwoliły na otrzymanie monokryształów roztworów stałych  $\text{Co}_{0,90}\text{Ni}_{0,10}\text{Si}_2$  (Rys. 22),  $\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{Si}_2$  (Rys. 23) i  $\text{Co}_{0,50}\text{Ni}_{0,50}\text{Si}_2$  (Rys. 24). Obserwowane powierzchnie zglądów pozwoliły na uwidocznienie dużych ziaren z występującymi na ich granicach wydzieleniami oraz występowaniem wtrąceń nie związanych z granicami ziaren. Analizując zarejestrowane mikrofotografie możemy stwierdzić, że najbardziej jednorodną strukturę mają próbki pobrane ze środkowych części monokryształów (Rys. 22B, 23B i 24B). Górne części monokryształów charakteryzują się rozdrobnioną strukturą ziarnistą (Rys. 22A, 24A) lub dodatkowo dużą ilością wtrąceń na granicach ziaren (Rys. 23A). W przypadku dolnych części monokryształów zaobserwowano, że mikrostruktura badanej powierzchni jest bliższa środkowym fragmentom monokryształów, obserwujemy większe ilości występujących wtrąceń (Rys. 22C, 23C i 24C).



Rys. 22. Morfologia powierzchni próbek pochodzących z monokryształu  $\text{Co}_{0,90}\text{Ni}_{0,10}\text{Si}_2$  otrzymanego techniką Czochralskiego (A – próbka WCz10/G, B – próbka WCz10/S, C – próbka WCz10/D). Piktogramy na mikro fotografiach wskazują obszar z którego pobrano próbki do badań.



Rys. 23. Morfologia powierzchni próbek pochodzących z monokryształu  $\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{Si}_2$  otrzymanego techniką Czochralskiego (A – próbka WCz25/G, B – próbka WCz25/S, C - próbka WCz25/D). Piktogramy na mikrofotografiach wskazują obszar z którego pobrano próbki do badań.



Rys. 24. Morfologia powierzchni próbek pochodzących z monokryształu  $\text{Co}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{Si}_2$  otrzymanego techniką Czochralskiego (A – próbka WCz50/G, B – próbka WCz50/S, C – próbka WCz50/D). Piktogramy na mikrofotografiach wskazują obszar z którego pobrano próbki do badań.

### 17.1.3. Podsumowanie

Przeprowadzone badania metalograficzne przy użyciu mikroskopii świetlnej pozwalają na stwierdzenie, że realna struktura otrzymanych monokryształów roztworów stałych jest złożona. Na powierzchni wszystkich zbadanych zgładów stwierdzono występowanie struktury ziarnistej. W dolnych i górnych częściach monokryształów obserwujemy rozdrobnioną strukturę ziarnistą oraz występowanie dużej ilości wtrąceń i wydzielen. Szczególnie wyraźnie jest to widoczne dla próbek WB25 (Rys. 19A, 19C) i WCz25 (Rys. 23A, 23C). Najbardziej jednorodną morfologię powierzchni zgładów zarejestrowano dla monokryształów WB50 (Rys. 21) i WCz50 (Rys. 24). Najlepsze jakościowo są próbki pobrane ze środkowych części monokryształów, w porównaniu do próbek z dolnej lub górnej części monokryształu. Na powierzchni próbek pochodzących ze środkowej części monokryształu obserwujemy duże ziarna, a na granicach tych ziaren nie obserwowano występowania wielu wtrąceń i wydzielen (Rys. 20B, 24B).

Porównując próbki pochodzące z monokryształów otrzymanych techniką Bridgmana z próbkami otrzymanymi techniką Czochralskiego a mającymi taki sam skład, należy stwierdzić, że monokryształy otrzymane techniką Czochralskiego charakteryzują się bardziej jednorodną strukturą obserwowanej powierzchni oraz mniejszą ilością występujących wtrąceń i wydzielen np.: rys. 21 i rys. 24. Wyjątkiem w tym przypadku jest powierzchnia zgładu pochodząca z górnej części monokryształu WCz25 (Rys. 23A), tutaj zaobserwowano bardzo dużą ilość wtrąceń i wydzielen znajdujących się na całej powierzchni przygotowanego zgładu.

## 17.2. Mikroanaliza składu chemicznego

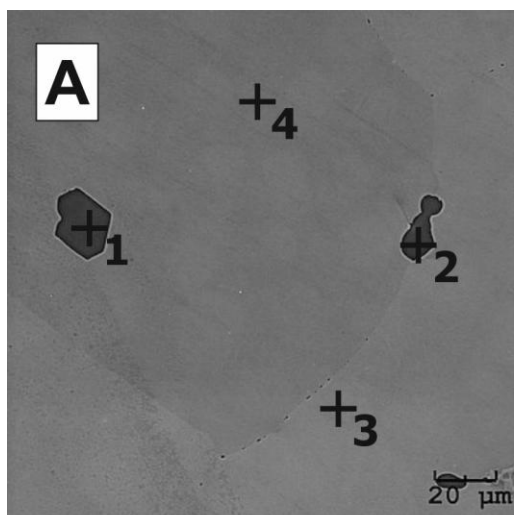
Opierając się na wstępnych badaniach metalograficznych wszystkie otrzymane próbki poddano analizie przy pomocy techniki elektronowej *SEM* (Scanning Electron Microscope) ze szczególnym naciskiem na przeprowadzenie mikroanalizy chemicznej *EDS* (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) [104]. Badania *EDS* prowadzono dla obszarów obserwowanych podczas analizy metalograficznej ze szczególnym uwzględnieniem granic między ziarnami i występującymi wydzieleniami.

Istotą metody *EDS* jest wykorzystanie skupionej wiązki elektronów do penetracji wybranego obszaru badanej próbki. Padająca wiązka elektronowa zderzając się z atomami próbki traci swoją energię kinetyczną wywołując emisję charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego  $X$ . W mikroanalizie najistotniejsze są linie  $K_\alpha$  i  $L_\alpha$ , zwykle linie te charakteryzują się największym natężeniem. W ten sposób można przeprowadzić analizę jakościową i ilościową badanej próbki oraz zbadać rozkład wybranych pierwiastków w określonym miejscu.

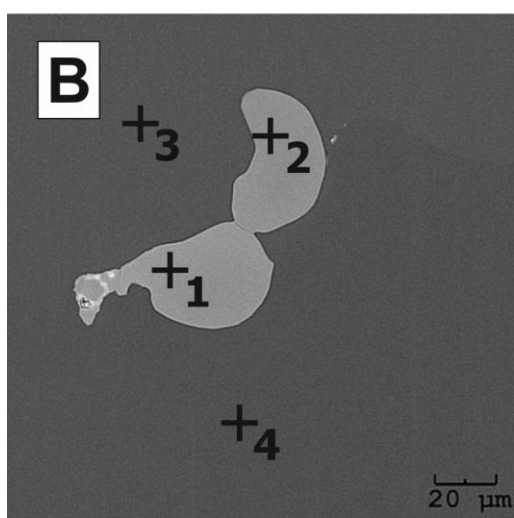
Zarejestrowane mikrofotografie wraz z naniesionymi na nich punktami, w których wykonano mikroanalizę składu chemicznego zestawiono zgodnie z technikami otrzymania tych próbek. Rys. 25, 26 i 27 przedstawiają próbki pobrane z monokryształów otrzymanych techniką Bridgmana, natomiast rys. 28, 29 i 30 przedstawiają wyniki dla próbek pobranych z monokryształów otrzymanych techniką Czochralskiego. Każda z fotografii opatrzona została tabelą, w której podano składy poszczególnych pierwiastków zarejestrowanych we wskazanym miejscu na mikrofotografii.

### **17.2.1. Monokryształy otrzymane techniką Bridgmana**

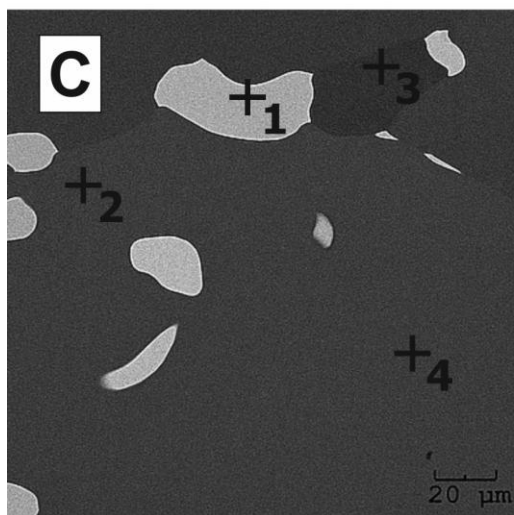
Poddając analizie próbki pochodzące z monokryształów otrzymanych techniką Bridgmana stwierdzono, że w granicach błędów pomiarowych, obszary ziaren są stechiometrycznie zgodne z założonymi składami monokryształów. Obserwowano występowanie wydzielen i wtrąceń na powierzchni badanych zgładów. Wydzielenia składające się z krzemu Si obserwowano w granicach ziaren (Rys. 25A, pkt. 2 lub Rys 27B, pkt. 2, 4). Występują także wtrącenia i wydzielenia, których głównym składnikiem jest krzem (Rys. 25A pkt. 1 lub Rys. 27C pkt. 1, 4). We wskazanych punktach zarejestrowano też występowanie kobaltu i niklu. Śladowa obecność kobaltu i niklu w tych miejscach może wynikać z oddziaływania wiązki elektronowej z sąsiadującym obszarem badanego materiału a także może być konsekwencją dokładności metody pomiarowej. W pozostałych przypadkach wydzielenia mają skład zbliżony do stechiometrii głównych ziaren (Rys. 25B, 26B) najczęściej występuje tam podwyższona zawartość niklu Ni. Obserwując zarejestrowane mikrofotografie i analizując miejsca gdzie widoczne są granice pomiędzy ziarnami można zauważyć występowanie niewielkiego zdeorientowania ziaren względem siebie. Analizując miejsca, w których przeprowadzono pomiary, można zauważyć, że wszystkie zaobserwowane ziarna mające największy udział w obserwowanym obszarze mają skład zgodny (w granicach dokładności metody pomiarowej) ze składem stechiometrycznym dla badanego monokryształu.



	1	2	3	4
Si (% wag.)	99,0	98,9	56,5	48,9
Co (% wag.)	0,7	0,7	32,4	45,7
Ni (% wag.)	0,3	0,4	11,1	5,4
Si (% at.)	99,5	99,5	73,2	65,8
Co (% at.)	0,3	0,3	19,9	30,4
Ni (% at.)	0,2	0,2	6,9	3,8



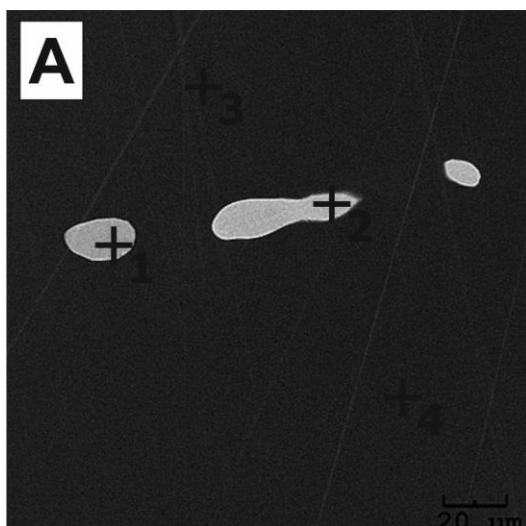
	1	2	3	4
Si (% wag.)	37,9	37,4	48,8	48,9
Co (% wag.)	47,7	43,4	46,6	45,9
Ni (% wag.)	14,4	19,2	4,6	5,2
Si (% at.)	56,1	55,6	63,3	63,3
Co (% at.)	33,7	30,8	31,8	32,5
Ni (% at.)	10,2	13,6	4,9	4,2



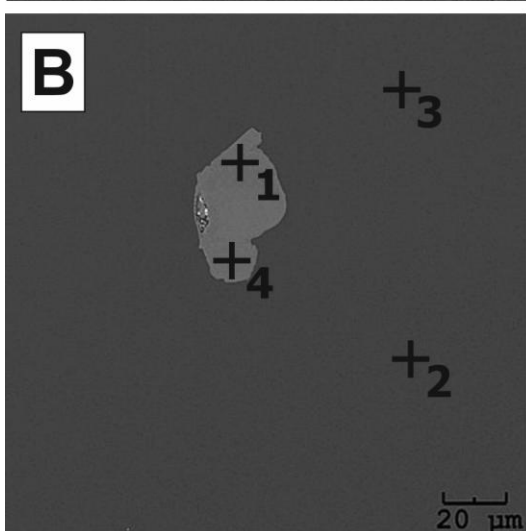
	1	2	3	4
Si (% wag.)	98,9	48,9	56,5	48,8
Co (% wag.)	1,3	46,3	32,4	46,2
Ni (% wag.)	0,8	4,8	11,1	5,0
Si (% at.)	99,0	65,3	73,2	65,6
Co (% at.)	0,5	29,2	19,9	30,7
Ni (% at.)	0,5	5,5	6,9	3,7

Rys. 25. Morfologia powierzchni próbek pochodzących z monokryształu  $\text{Co}_{0,90}\text{Ni}_{0,10}\text{Si}_2$  otrzymanego techniką Bridgmana wraz z analizą składu chemicznego w mikroobszarach (A – próbka WB10/G, B – próbka WB10/S, C – próbka WB10/D).

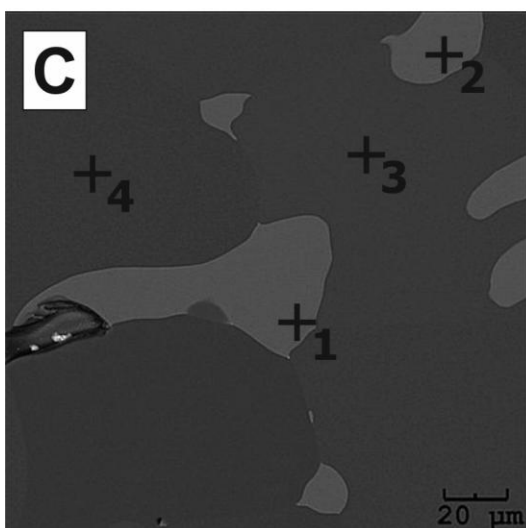




	1	2	3	4
Si (% wag.)	42,3	41,1	49,1	45,9
Co (% wag.)	43,3	38,3	38,7	35,7
Ni (% wag.)	14,4	20,6	12,2	18,4
Si (% at.)	56,2	55,3	66,1	61,8
Co (% at.)	30,0	25,5	25,6	25,5
Ni (% at.)	13,8	19,2	8,3	12,7

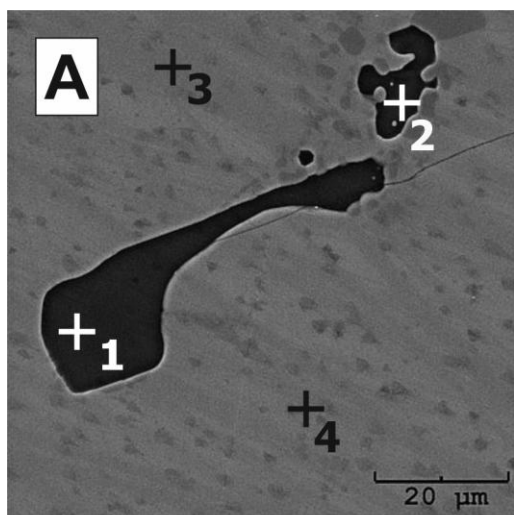


	1	2	3	4
Si (% wag.)	39,1	48,8	49,0	38,9
Co (% wag.)	31,5	37,5	36,3	33,3
Ni (% wag.)	29,4	13,7	14,7	27,9
Si (% at.)	53,8	65,8	66,0	56,3
Co (% at.)	22,8	24,9	24,1	22,2
Ni (% at.)	23,4	9,3	9,9	21,5

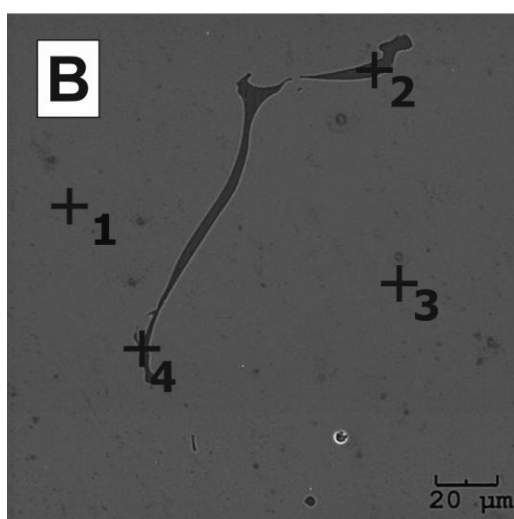


	1	2	3	4
Si (% wag.)	42,1	42,3	54,7	53,9
Co (% wag.)	48,1	50,1	35,5	33,3
Ni (% wag.)	9,8	7,6	9,8	12,9
Si (% at.)	56,7	56,8	71,2	71,5
Co (% at.)	34,0	33,4	21,2	21,6
Ni (% at.)	9,3	9,8	6,6	6,9

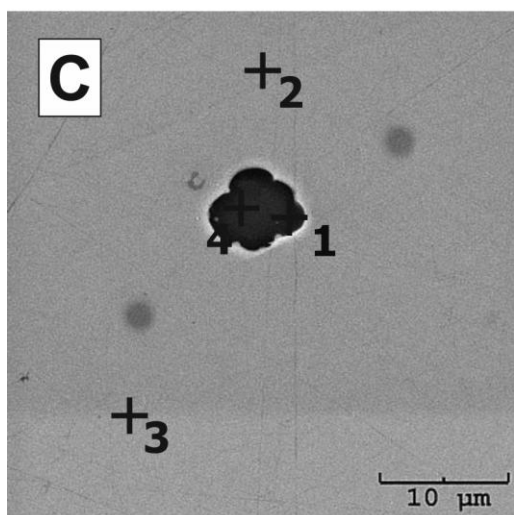
Rys. 26. Morfologia powierzchni próbek pochodzących z monokryształu  $\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{Si}_2$  otrzymanego techniką Bridgmana wraz z analizą składu chemicznego w mikroobszarach (A – próbka WB25/G, B – próbka WB25/S, C – próbka WB25/D).



	1	2	3	4
Si (% wag.)	98,8	97,1	46,9	46,6
Co (% wag.)	0,7	1,6	28,4	25,9
Ni (% wag.)	0,5	1,3	24,7	27,5
Si (% at.)	99,1	97,9	63,0	63,2
Co (% at.)	0,5	1,9	18,9	18,1
Ni (% at.)	0,4	0,2	18,1	18,7



	1	2	3	4
Si (% wag.)	48,9	97,9	48,9	99,1
Co (% wag.)	26,6	1,0	27,1	0,5
Ni (% wag.)	24,5	1,1	24,0	0,4
Si (% at.)	65,8	99,2	65,7	99,2
Co (% at.)	17,7	0,5	18,0	0,6
Ni (% at.)	16,5	0,3	16,3	0,2

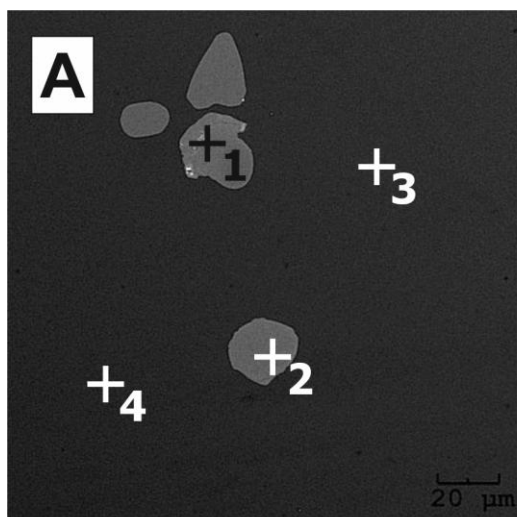


	1	2	3	4
Si (% wag.)	98,9	49,5	48,9	99,0
Co (% wag.)	0,8	25,9	26,3	0,6
Ni (% wag.)	0,3	24,6	24,8	0,4
Si (% at.)	99,5	65,3	64,7	99,5
Co (% at.)	0,4	17,3	17,4	0,3
Ni (% at.)	0,1	17,4	15,9	0,2

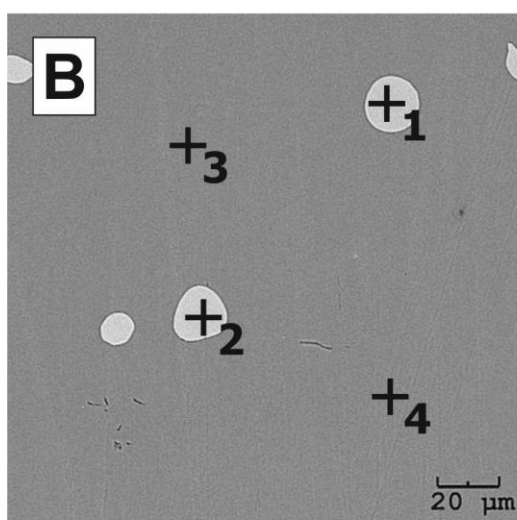
Rys. 27. Morfologia powierzchni próbek pochodzących z monokryształu  $\text{Co}_{0,50}\text{Ni}_{0,50}\text{Si}_2$  otrzymanego techniką Bridgmana wraz z analizą składu chemicznego w mikroobszarach (A – próbka WB50/G, B – próbka WB50/S, C – próbka WB50/D).

### 17.2.2. Monokryształy otrzymane techniką Czochralskiego

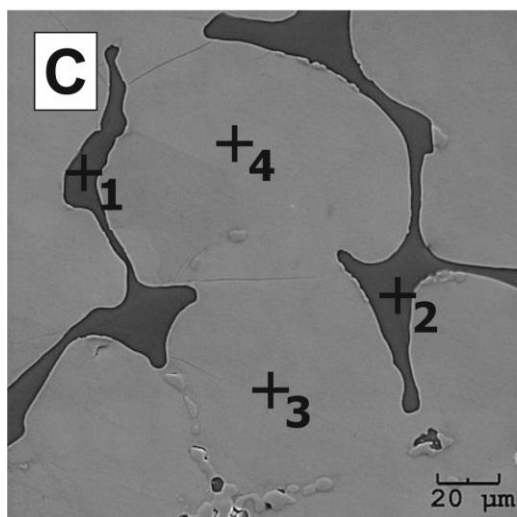
Monokryształy otrzymane techniką Czochralskiego wykazują zbliżoną morfologię powierzchni do monokryształów otrzymanych techniką Bridgmana. Dzięki wykorzystaniu techniki SEM stwierdzono, że monokryształy otrzymane obydwojema technikami mają podobny charakter rozkładu wydzielen i wtrąceń. Zaobserwowano występowanie ziaren (Rys. 28, 29). Pomiedzy ziarnami obserwujemy występowanie wydzielen i wtrąceń (Rys. 28C, pkt. 1, 2, Rys 29C, pkt. 1, 2, Rys. 30C, pkt. 1, 2). Widzimy też wtrącenia zlokalizowane wewnątrz dużych jednorodnych ziaren (Rys 25B, 30A). Podobnie jak w przypadku techniki Bridgmana skład tych wydzielen na granicy ziaren ma większościowy udział Si z niewielkimi domieszkami Ni i Co. W przypadku gdy wydzielenia są zlokalizowane na powierzchni ziaren ich skład chemiczny jest już mniej jednorodny choć w dalszym ciągu dużą zawartość tych wydzielen stanowi Si, ale pojawia się w większej ilości Co (Rys. 28B, 30A). Zaobserwowano też, wydzielenia, które są zbliżone składem stechiometrycznym do głównych ziaren ale z podwyższoną zawartością Ni (Rys. 28A). Analizując zamieszczone mikrofotografie można potwierdzić spostrzeżenie dokonane dla monokryształów otrzymanych techniką Bridgmana. Mianowicie, próbki w których wykształciły się największe i najbardziej jednorodne ziarna były zlokalizowane w środkowej części analizowanych monokryształów: WCz10/S, WCz25/S i WCz50/S. Próbki pochodzące z górnej części monokryształów mają mniej jednorodny charakter w porównaniu do próbek ze środkowych części monokryształów i na ich powierzchni można zaobserwować większą ilość wtrąceń i wydzielen (Rys. 28A, 29A, 30A).



	1	2	3	4
Si (% wag.)	40,8	39,8	48,0	48,3
Co (% wag.)	41,9	30,8	45,6	46,1
Ni (% wag.)	17,3	29,4	6,4	5,5
Si (% at.)	59,2	58,1	64,6	65,1
Co (% at.)	28,9	21,4	30,6	30,9
Ni (% at.)	11,9	20,5	4,8	4,0

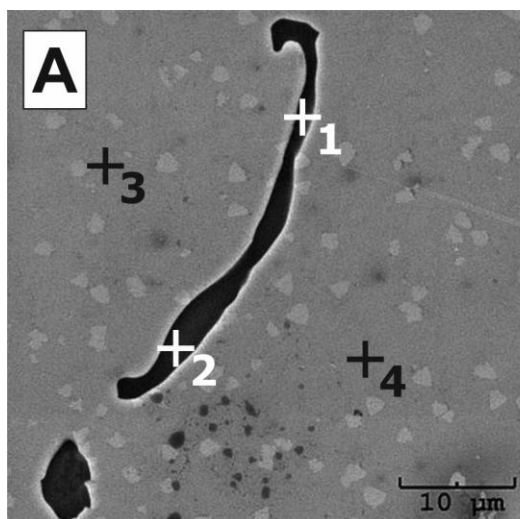


	1	2	3	4
Si (% wag.)	82,5	83,7	48,9	48,4
Co (% wag.)	17,4	15,5	46,1	46,2
Ni (% wag.)	0,1	0,8	5,0	5,4
Si (% at.)	87,9	88,2	66,0	65,5
Co (% at.)	11,3	10,4	30,7	31,2
Ni (% at.)	0,8	1,4	3,3	4,2

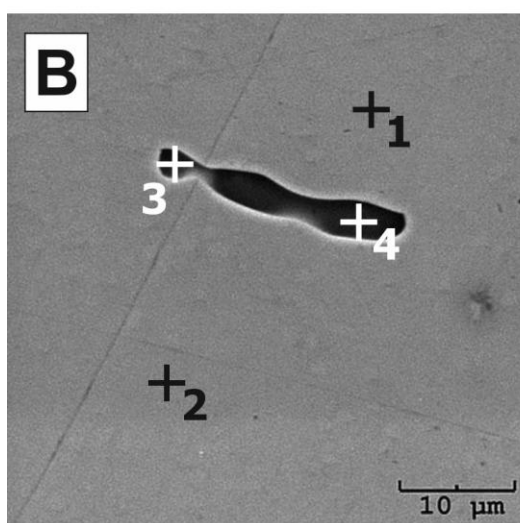


	1	2	3	4
Si (% wag.)	99,2	99,2	51,2	49,2
Co (% wag.)	0,5	0,5	44,5	44,1
Ni (% wag.)	0,3	0,3	4,3	6,7
Si (% at.)	99,6	99,6	68,6	66,1
Co (% at.)	0,2	0,2	28,5	29,4
Ni (% at.)	0,2	0,2	2,9	4,5

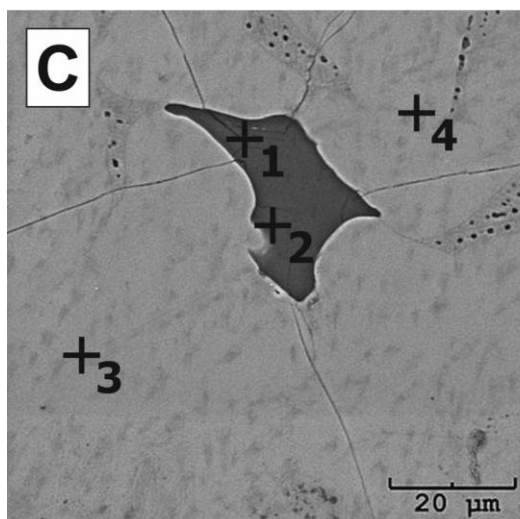
Rys. 28. Morfologia powierzchni próbek pochodzących z monokryształu  $Co_{0,90}Ni_{0,10}Si_2$  otrzymanego techniką Czochralskiego wraz z analizą składu chemicznego w mikroobszarach (A – próbka WCz10/G, B – próbka WCz10/S, C – próbka WCz10/D).



	1	2	3	4
Si (% wag.)	95,2	96,1	51,2	54,5
Co (% wag.)	2,5	1,9	31,2	33,0
Ni (% wag.)	2,3	2,0	17,6	12,5
Si (% at.)	97,2	98,9	68,9	71,4
Co (% at.)	1,3	0,5	20,7	22,0
Ni (% at.)	1,5	0,6	10,4	6,6

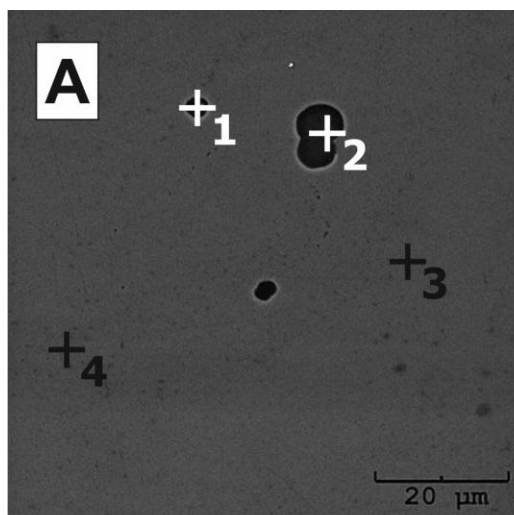


	1	2	3	4
Si (% wag.)	49,9	49,2	97,1	97,3
Co (% wag.)	33,1	35,2	1,9	1,0
Ni (% wag.)	17,0	15,6	1,0	1,7
Si (% at.)	67,2	66,2	98,5	98,8
Co (% at.)	22,0	23,4	1,4	1,1
Ni (% at.)	10,8	10,4	0,1	0,1

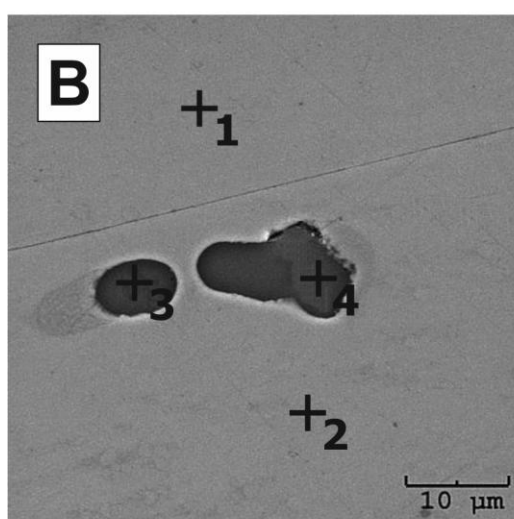


	1	2	3	4
Si (% wag.)	98,1	98,9	50,0	49,1
Co (% wag.)	1,4	0,8	38,8	37,8
Ni (% wag.)	1,5	0,3	11,2	13,1
Si (% at.)	99,6	99,4	67,2	66,0
Co (% at.)	0,3	0,3	25,8	25,1
Ni (% at.)	0,1	0,3	7,0	8,9

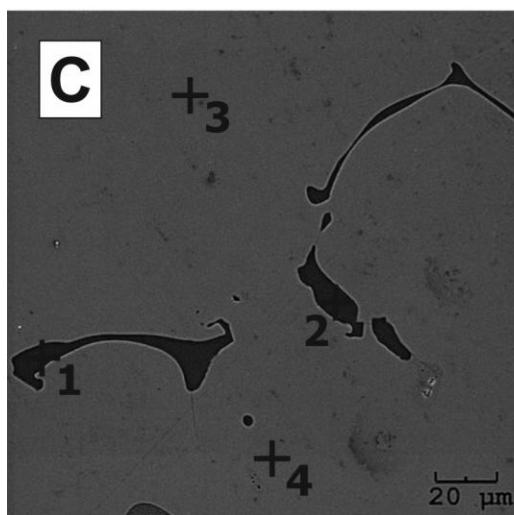
Rys. 29. Morfologia powierzchni próbek pochodzących z monokryształu  $\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{Si}_2$  otrzymanego techniką Czochralskiego wraz z analizą składu chemicznego w mikroobszarach (A – próbka WCz25/G, B – próbka WCz25/S, C – próbka WCz25/D).



	1	2	3	4
Si (% wag.)	90,8	98,7	49,0	48,8
Co (% wag.)	7,0	1,0	24,1	24,6
Ni (% wag.)	2,2	0,3	26,9	26,6
Si (% at.)	95,4	99,4	65,9	65,6
Co (% at.)	3,5	0,5	16,1	16,4
Ni (% at.)	1,1	0,1	17,9	18,0



	1	2	3	4
Si (% wag.)	48,8	51,2	98,4	98,9
Co (% wag.)	25,0	27,2	1,2	0,6
Ni (% wag.)	26,2	21,6	0,4	0,5
Si (% at.)	65,7	68,4	99,2	99,5
Co (% at.)	16,6	17,2	0,6	0,3
Ni (% at.)	17,7	14,2	0,2	0,2



	1	2	3	4
Si (% wag.)	98,8	99,2	54,3	56,8
Co (% wag.)	0,8	0,5	33,2	31,6
Ni (% wag.)	0,4	0,3	12,5	11,6
Si (% at.)	99,4	99,6	71,6	73,4
Co (% at.)	0,4	0,3	21,1	20,0
Ni (% at.)	0,2	0,1	7,3	6,6

Rys. 30. Morfologia wytrawionej powierzchni próbek pochodzących z monokryształu  $\text{Co}_{0,50}\text{Ni}_{0,50}\text{Si}_2$  otrzymanego techniką Czochralskiego wraz z analizą składu chemicznego w mikroobszarach (A – próbka WCz50/G, B – próbka WCz50/S, C – próbka WCz50/D).

### 17.2.3. Podsumowanie

Podsumowując powyższe obserwacje możemy stwierdzić, że monokryształy otrzymane techniką Bridgmana i Czochralskiego charakteryzują się tymi samymi rodzajami niedoskonałości. W obu przypadkach występują duże i wyraźne ziarna zdeorientowane względem siebie o kąt nie większy niż  $1^\circ$ . Granice ziaren są bardzo często miejscem, w którym ulokowane są wtrącenia, których głównym składnikiem jest krzem Si. Zjawisko to ma najprawdopodobniej źródło w nadmiarowej ilości krzemu wynikającej z różnic w częstościach substratów wyjściowych użytych podczas krystalizacji. Widoczne są też wydzielania mające charakter samodzielnych ziaren często zlokalizowane na powierzchni ziaren o założonym składzie stechiometrycznym. Skład tych wtrąceń jest podobny do składu wydzieleń obserwowanych na granicy ziaren. Zdarzają się obszary z wtrąceniami i wydzielaniami gdzie możemy zaobserwować występowanie dodatkowo niklu lub kobaltu co zapewne jest wynikiem nie dokładnego wymieszania roztopu i tworzenia obszarów bogatszych w określony składnik. Konsekwencją tego zjawiska może być powstawanie faz  $\text{CoSi}$ ,  $\text{NiSi}$ ,  $\text{CoSi}_2$  lub  $\alpha\text{NiSi}_2$ . Należy jednak zauważyć, że większościowy udział w otrzymanych monokryształach mają obszary o składzie odpowiadający założonej stechiometrii. Biorąc pod uwagę wszystkie otrzymane mikrofotografie i analizę chemiczną zbadanych mikroobszarów można stwierdzić, że najlepsze jakościowo są próbki pochodzące ze środkowej części otrzymanych monokryształów. Jednak monokryształy otrzymane techniką Czochralskiego są lepszej jakości, bardziej jednorodne i posiadają mniejszą ilość wtrąceń i wydzieleń.

### 17.3. Rentgenowska analiza składu fazowego

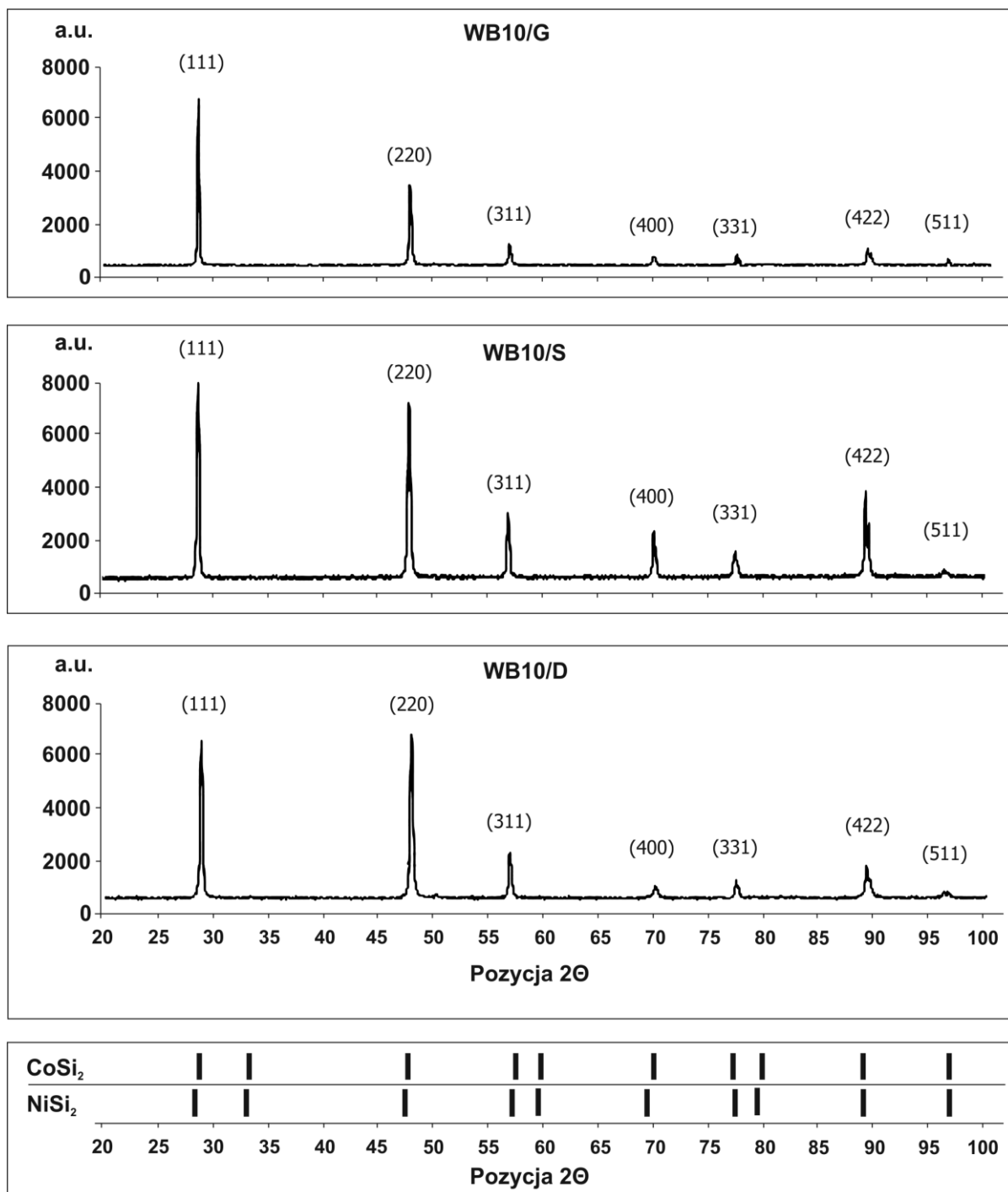
Analiza składu fazowego została przeprowadzona dla wszystkich przygotowanych próbek. Z każdego otrzymanego monokryształu wycięto trzy próbki (dół monokryształu, środek monokryształu i góra monokryształu) i wykonano badania dyfrakcyjne. Dla każdego monokryształu otrzymanego techniką Bridgmana i Czochralskiego zestawiono trzy wykonane dyfraktogramy oraz informacje o położeniu refleksów wzorcowych pochodzących z kartotek ICDD (The International Centre for Diffraction Data) dla roztworów stałych  $\text{CoSi}_2$  i  $\text{NiSi}_2$ . Wszystkie wykonane dyfraktogramy zostały poddane analizie fazowej w oparciu o dane dostępne w kartotekach ICDD. Analizę dyfrakcyjną wykonano w oparciu o kartoteki dla  $\text{NiSi}_2$  (04-003-4162) i  $\text{CoSi}_2$  (04-016-4965). Pomiary wykonywano dla zakresu kąta  $2\theta$  od  $20^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ .

#### 17.3.1. Analiza fazowa monokryształów otrzymanych techniką Bridgmana

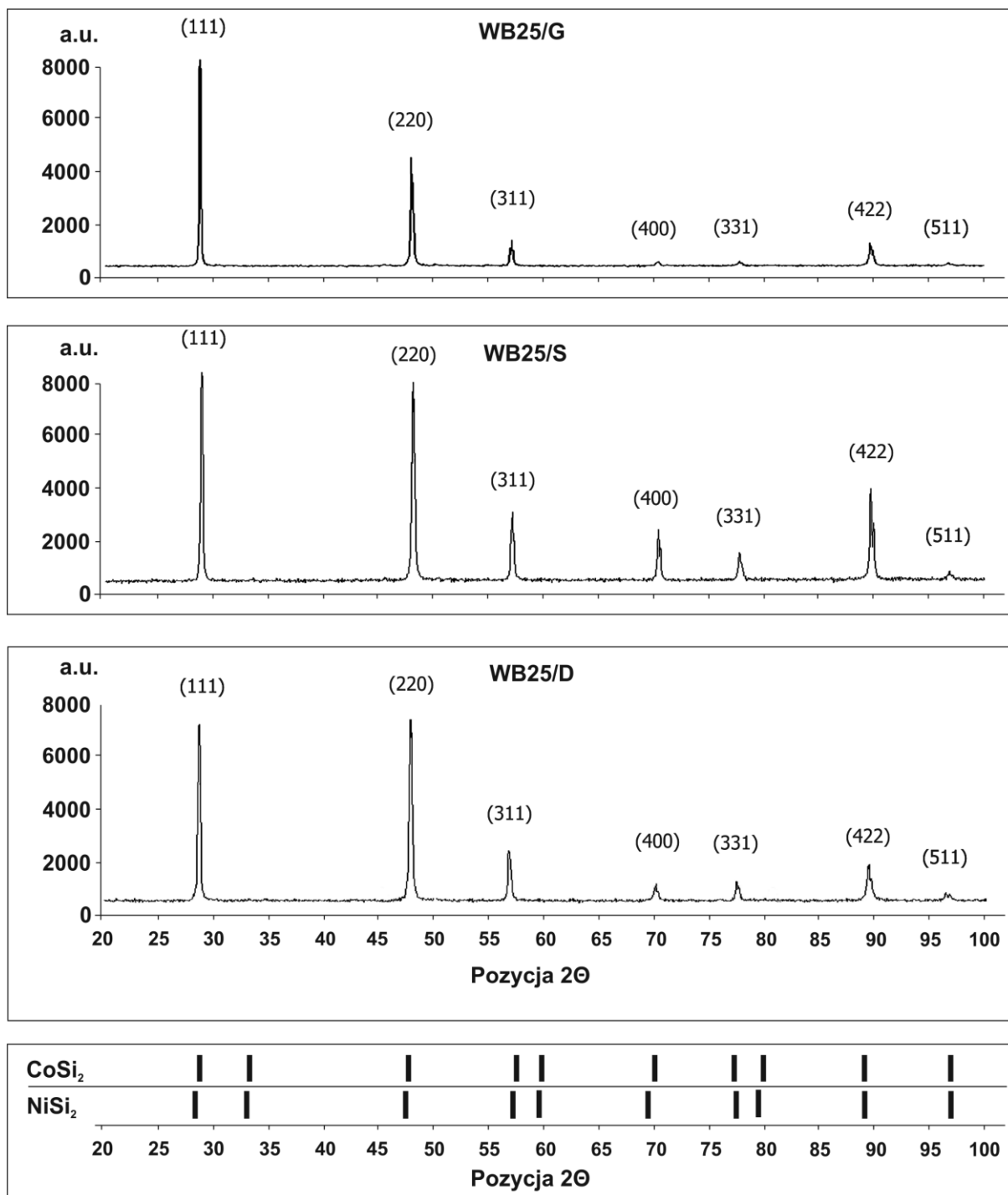
Analizując wykonane dyfraktogramy stwierdzono, że wszystkie główne refleksy zidentyfikowane na dyfraktogramach pokrywają się zarówno dla fazy  $\text{CoSi}_2$  jak i  $\text{NiSi}_2$ . Rejestrowane refleksy dyfrakcyjne mają tendencję do zmiany natężenia w zależności od miejsca pobrania badanej próbki (dotyczy to wszystkich zarejestrowanych dyfraktogramów, rys. 31, 32, 33). Największe natężenia linii dyfrakcyjnych są rejestrowane dla próbek pobranych ze środkowych części monokryształów (WB10/S, WB25/S, WB50/S). Zaobserwowano także nieznaczne przesunięcie rejestrowanych refleksów względem katalogowych położzeń w lewo w kierunku niższych wartości kąta  $2\theta$ . Szczególnie dotyczy to próbek ze środkowej części badanych monokryształów (np. Rys. 31 – WB10/S, Rys. 32 – WB50/S). Sytuacja ta ma miejsce głównie w próbkach pochodzących z monokryształów otrzymanych techniką Bridgmana. Obserwujemy także, że natężenie refleksów dyfrakcyjnych pochodzących z próbek od wszystkich



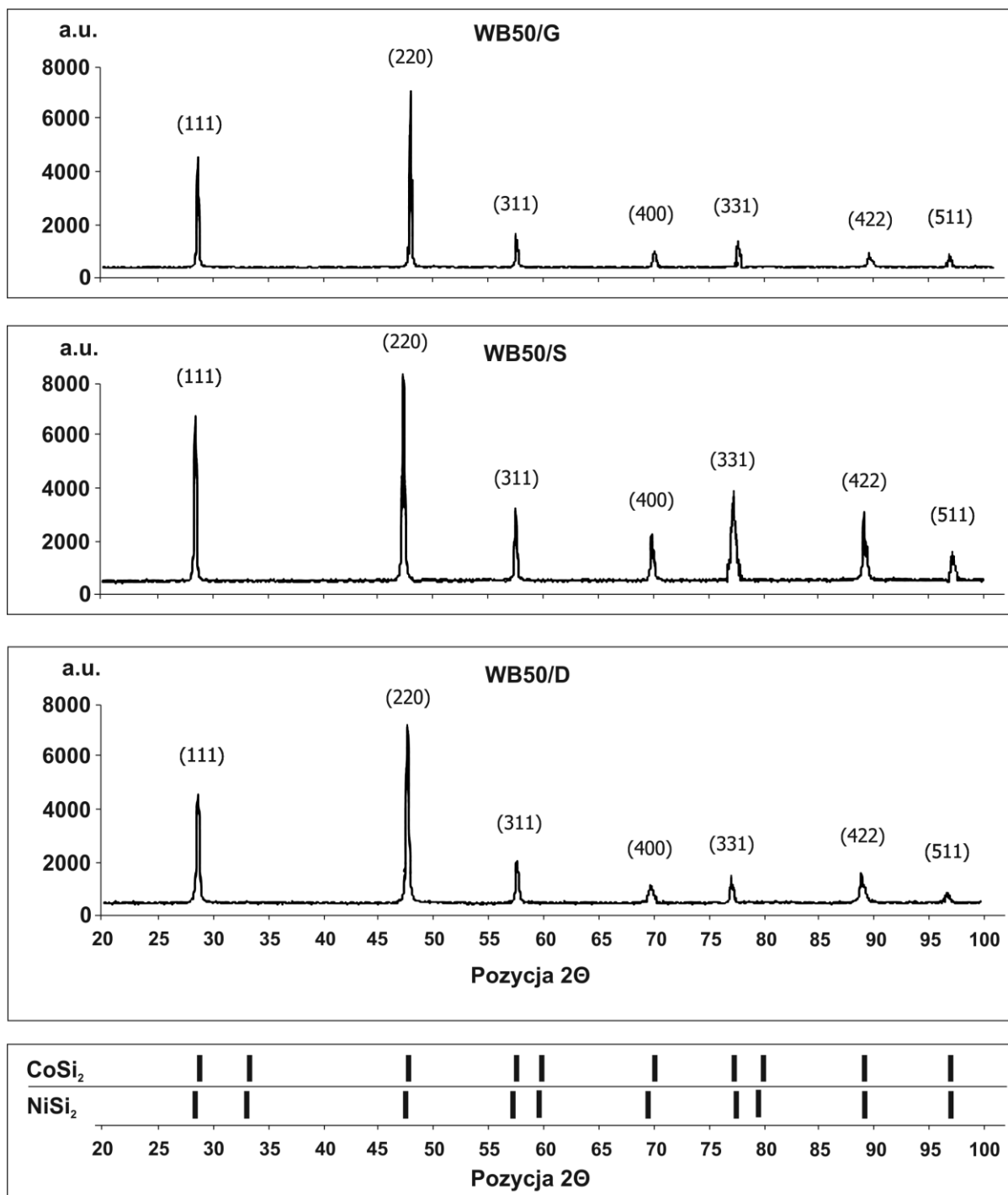
monokryształów zmienia się analogicznie, to znaczy największe natężenie linii dyfrakcyjnych jest rejestrowane w próbkach monokryształów pochodzących ze środkowych ich części (Rys. 31, WB10/S, Rys. 32, WB25/S i Rys. 33, WB50/S) natomiast w przypadku refleksów rejestrowanych z próbek monokryształów pobranych z ich dolnych (Rys. 31, WB10/D, Rys. 32, WB25/D i Rys. 33, WB50/D) i górnych części (Rys. 31, WB10/G, Rys. 32, WB25/G i Rys. 33, WB50/G) natężenia są mniejsze. W przypadku analizy dyfrakcyjnej wykonanej dla próbek pochodzących z monokryształów otrzymanych techniką Czochralskiego (Rys. 34, 35, 36) obserwujemy, że dyfraktogramy pochodzące z próbek pobranych z górnych części monokryształów (Rys. 34, WCz10/G, Rys. 35, WCz25/G i Rys. 36, WCz50/G) mają wyższe natężenia tych samych refleksów dyfrakcyjnych niż te, które pochodzą z próbek pobranych z dolnych części monokryształów (Rys. 34, WCz10/D, Rys. 35, WCz25/D i Rys. 36, WCz50/D). Porównując dyfraktogramy pochodzące od próbek otrzymanych techniką Bridgmana do tych otrzymanych techniką Czochralskiego można stwierdzić, że rejestrowana ilość refleksów jest taka sama i nie obserwujemy linii dyfrakcyjnych pochodzących od innych faz.



Rys. 31. Dyfraktogramy rentgenowskie monokryształu  $\text{Co}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{Si}_2$  - otrzymanego techniką Bridgmana (WB10/G – próbka górna, WB10/S – próbka środkowa, WB10/D – próbka dolna) oraz rozkłady refleksów dyfrakcyjnych dla  $\text{CoSi}_2$  i  $\text{NiSi}_2$ .



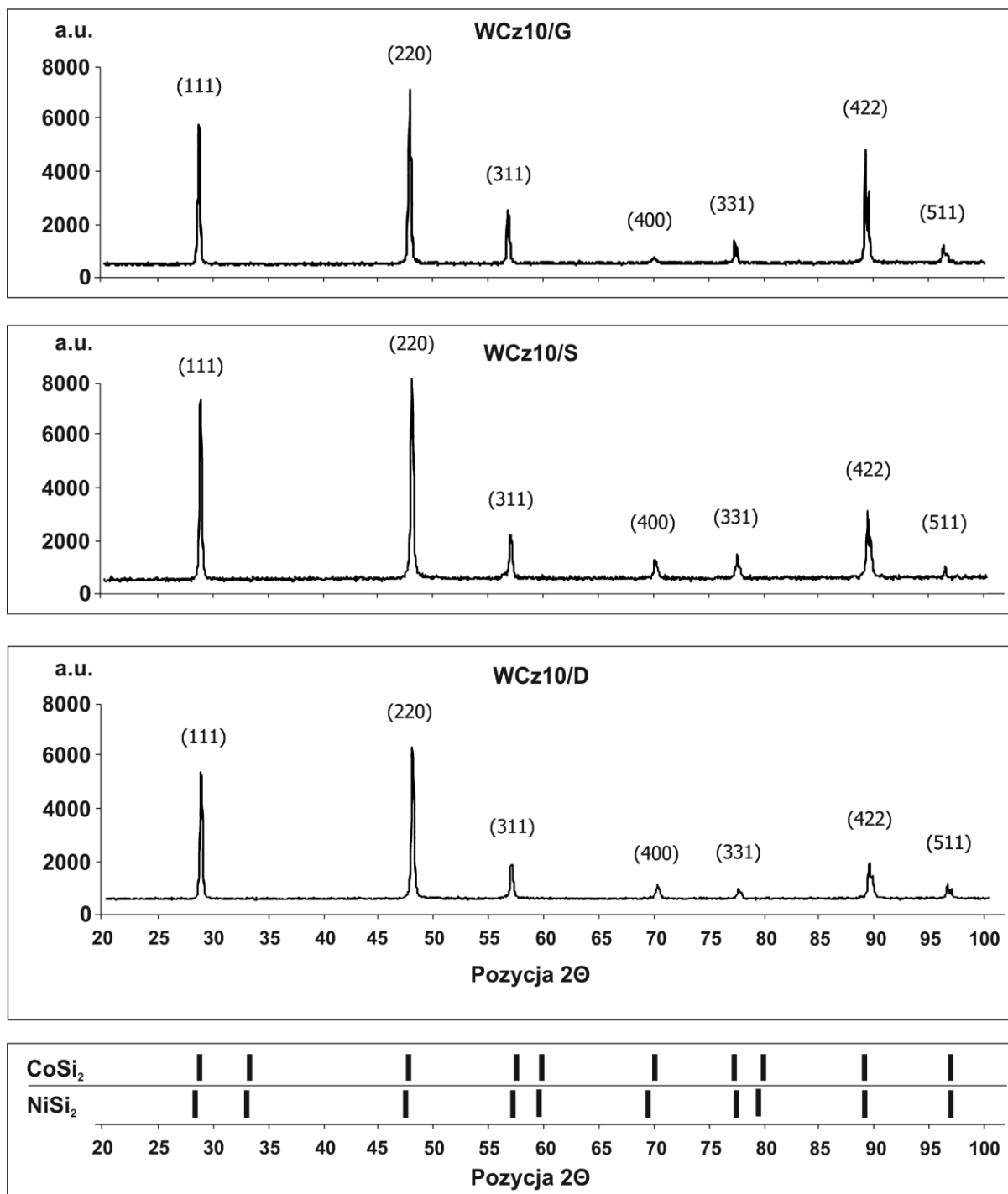
Rys. 32. Dyfraktogramy rentgenowskie monokryształu  $\text{Co}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Si}_2$  - otrzymanego techniką Bridgmana (WB25/G – próbka górna, WB25/S – próbka środkowa, WB25/D – próbka dolna) oraz rozkłady refleksów dyfrakcyjnych dla  $\text{CoSi}_2$  i  $\text{NiSi}_2$ .



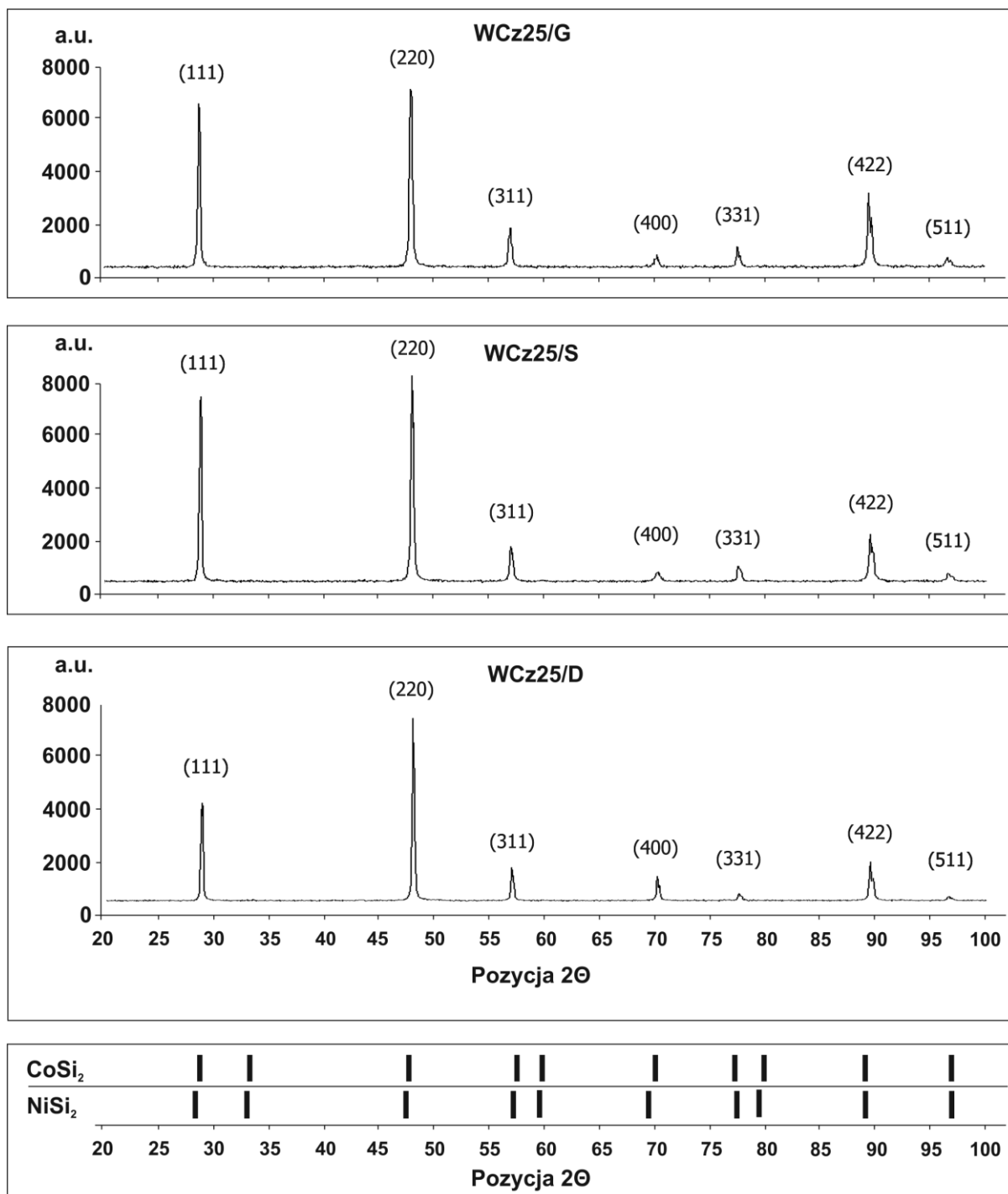
Rys. 33. Dyfraktogramy rentgenowskie monokryształu  $\text{Co}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{Si}_2$  - otrzymanego techniką Bridgmana (WB50/G – próbka górna, WB50/S – próbka środkowa, WB50/D – próbka dolna) oraz rozkłady refleksów dyfrakcyjnych dla  $\text{CoSi}_2$  i  $\text{NiSi}_2$ .

### **17.3.2. Monokryształy otrzymane techniką Czochralskiego**

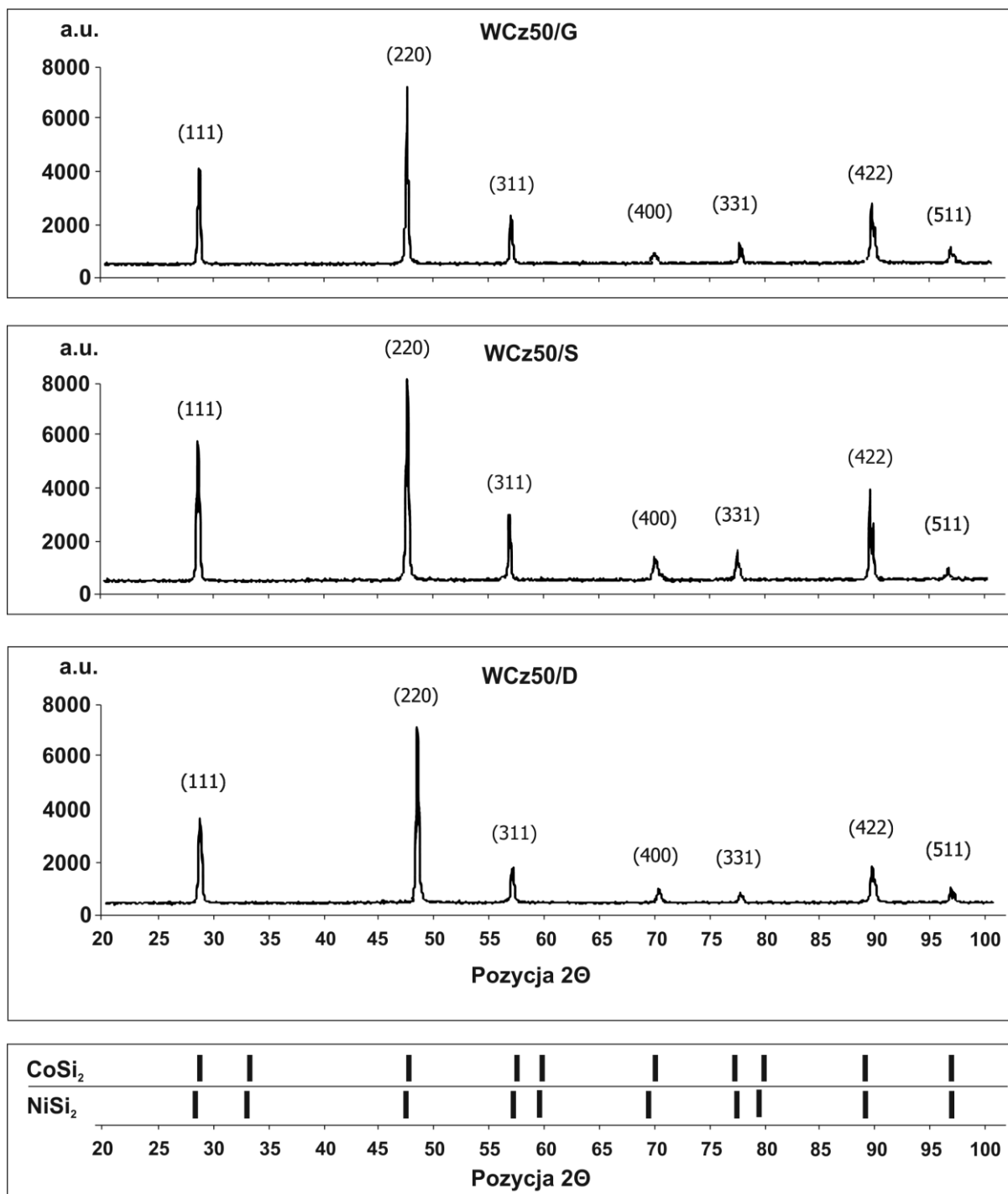
W przypadku analizy dyfrakcyjnej wykonanej dla próbek pochodzących z monokryształów otrzymanych techniką Czochralskiego (Rys. 34, 35, 36) obserwujemy, że dyfraktogramy pochodzące od próbek pobranych z górnych części monokryształów mają wyższe natężenia linii dyfrakcyjnych tych samych refleksów niż te, które pochodzą z próbek pobranych z dolnych części monokryształów. Samo położenie linii dyfrakcyjnych nie ulega zmianie bez względu na to skąd została pobrana próbka do badań. Obserwujemy też wystąpienie poszerzenia linii dyfrakcyjnych, które jest konsekwencją nałożenia refleksów pochodzących od wtrąceń i wydzielen zlokalizowanych z badanych fragmentach monokryształów.



Rys. 34. Dyfraktogramy rentgenowskie monokryształu  $\text{Co}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{Si}_2$  - otrzymanego techniką Czochralskiego (WCz10/G – próbka górna, WCz10/S – próbka środkowa, WCz10/D – próbka dolna) oraz rozkłady refleksów dyfrakcyjnych dla  $\text{CoSi}_2$  i  $\text{NiSi}_2$ .



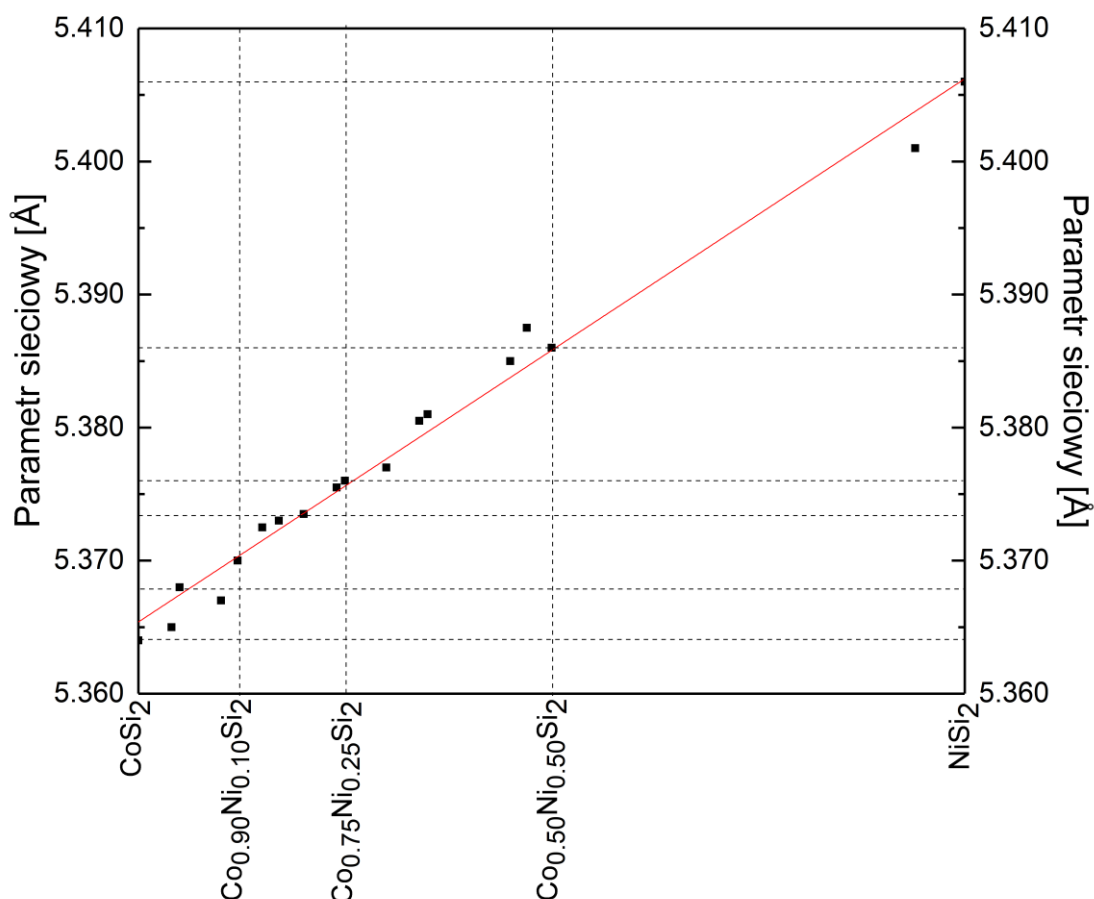
Rys. 35. Dyfraktogramy rentgenowskie monokryształu  $\text{Co}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Si}_2$  - otrzymanego techniką Czochralskiego (WCz25/G – próbka górna, WCz25/S – próbka środkowa, WCz25/D – próbka dolna) oraz rozkłady refleksów dyfrakcyjnych dla  $\text{CoSi}_2$  i  $\text{NiSi}_2$ .



Rys. 36. Dyfraktogramy rentgenowskie monokryształu  $\text{Co}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{Si}_2$  - otrzymanego techniką Czochralskiego (WCz50/G – próbka górna, WCz50/S – próbka środkowa, WCz50/D – próbka dolna) oraz rozkłady refleksów dyfrakcyjnych dla  $\text{CoSi}_2$  i  $\text{NiSi}_2$ .



Wykorzystując dyfraktogramy rentgenowskiej analizy fazowej określono parametry sieciowe poszczególnych próbek. Oprócz próbek pochodzących z materiału omówionego w niniejszej pracy użyto kilkanaście próbek pochodzących z innych prób wykonanych podczas prac technologicznych prowadzonych przez autora niniejszej pracy a niewykorzystanych podczas opracowania wyników. Parametry sieciowe wyznaczano dla refleksów o wskaźnikach 422. Otrzymane wartości parametrów sieciowych  $a_0$  dla poszczególnych monokryształów wyznaczano w temperaturze pokojowej. Obliczone wartości parametrów sieciowych zebrano w postaci diagramu na rys. 37, którego zakres zawiera się od wartości  $a_0$  dla  $\text{CoSi}_2$  ( $a_0=5,365 \text{ \AA}$ ) [105] do  $a_0$  dla  $\alpha\text{NiSi}_2$  ( $a_0=5,406 \text{ \AA}$ ) [105]. W obszarze, gdzie zawartość Ni zawiera się w przedziale od 5% at. do 50% at., zamieszczono punkty pomiarowe identyfikujące parametry sieciowe wszystkich otrzymanych monokryształów podczas badań prowadzonych na potrzeby tej rozprawy. Jak widać na rys. 37 parametry sieciowe reprezentujące poszczególne monokryształy są zgodne z danymi przedstawionymi w postaci zależności Vegarda. Pozwala nam to stwierdzić, że otrzymane monokryształy mają charakter ciągłych, podstawieniowych roztworów stałych typu  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2$ .



Rys. 37. Zależność Vegarda dla monokryształów roztworów stałych typu,  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2$ .

### 17.3.3. Podsumowanie

Analizując zarejestrowane dyfraktogramy można stwierdzić, że badane monokryształy mają jednorodny rozkład linii dyfrakcyjnych bez względu na to, z którego obszaru monokryształu zostały pobrane próbki do badań. W większości przypadków zarejestrowane linie dyfrakcyjne są ulokowane pomiędzy liniami dyfrakcyjnymi dla roztworów referencyjnych  $\text{CoSi}_2$  i  $\text{NiSi}_2$ . Obserwujemy też, wyraźne poszerzenie refleksów będące konsekwencją nakładania się refleksów pochodzących od właściwego materiału monokryształu oraz wtrąceń i wydzielen znajdujących się w obszarze poddanym badaniom rentgenowskim.

Przebieg liniowej zależności Vegarda potwierdza, że jest możliwe otrzymanie monokryształów roztworów stałych typu  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2$  dla Ni z zakresu  $0\% \text{ at.} \leq \text{Ni} \leq 50\% \text{ at.}$  Możemy stwierdzić, że domieszkowanie  $\text{CoSi}_2$  niklem jak i  $\alpha\text{NiSi}_2$  kobaltem ma charakter podstawieniowy i prowadzi do powstawania substytucyjnych roztworów stałych.

#### 17.4. Rentgenowska analiza techniką Lauego

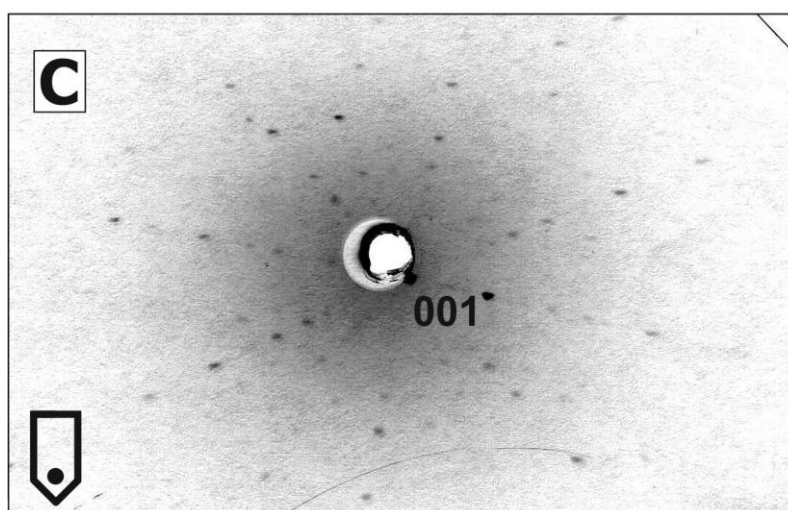
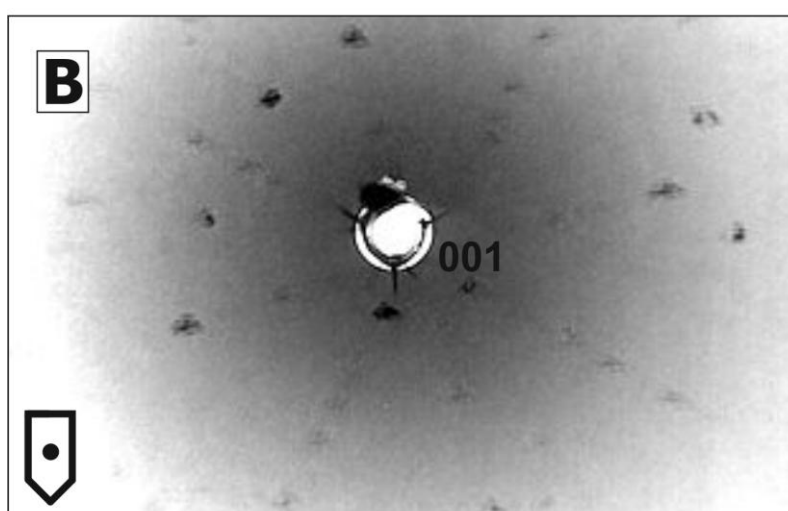
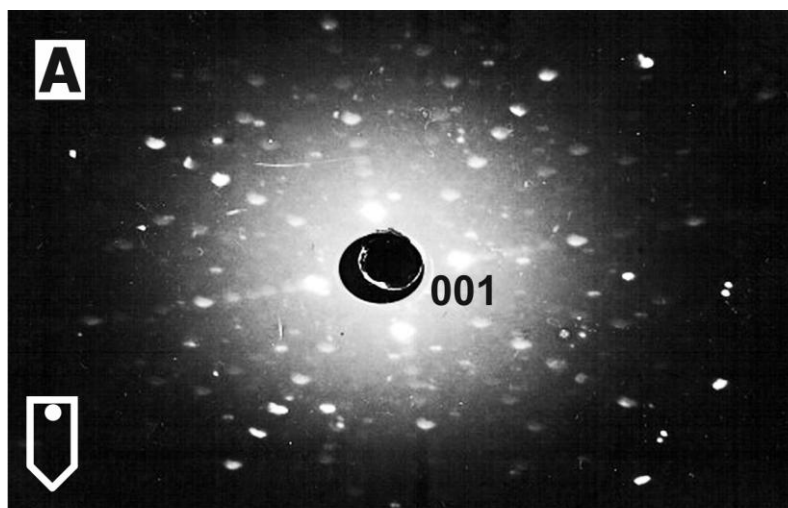
Badania dyfrakcyjne prowadzono techniką Lauego. Celem tych badań było stwierdzenie czy otrzymane monokryształy mają charakter monokrystaliczny i który z kierunków wzrostu jest kierunkiem uprzywilejowanym. Kierunek wzrostu przy obu użytych technikach krystalizacji nie był zdefiniowany, co jest typowe dla techniki Bridgmana gdzie wybór uprzywilejowanego kierunku jest samoistny. Dla użytej w tej pracy modyfikacji techniki Czochralskiego także nie było z góry określonego kierunku wzrostu, gdyż zaródz powstawała samoistnie podczas krystalizacji w rurce kapilarnej. Dla każdego wytopu wyselekcjonowano reprezentatywny lauegram pochodzący z próbek ze środkowych części otrzymanych monokryształów. Poddając analizie otrzymane lauegramy spotykamy się z rozkładem refleksów ułożonych w charakterystyczny sposób, typowy dla danego materiału. Rozłożenie refleksów jest związane ze strukturą krystalograficzną materiału. Każdy zarejestrowany na lauegramie refleks reprezentuje jedną płaszczyznę krystalograficzną. Dla lauegramów otrzymanych techniką promieni odbitych refleksy pochodzące od płaszczyzn jednego pasa są ułożone w charakterystyczny sposób zależny od kąta, jaki tworzy oś tego pasa z padającą wiązką promieni rentgenowskich. Krzywe, zwane krzywymi pasowymi, na których leżą refleksy zarejestrowane na lauegramach mogą przyjmować postać hiperbol lub linii prostych przechodzących przez środek rentgenogramu. Krzywe pasowe powstające na lauegramach różnią się między sobą ilością tworzących je refleksów a także ich natężeniem.

Im więcej jest refleksów na danej krzywej i czym większe jest ich natężenie to wskaźniki osi tych pasów płaszczyzn są mniejsze. Można też wskazać refleksy pochodzące od płaszczyzn o małych wskaźnikach. Takie refleksy są zlokalizowane na przecięciu kilku krzywych pasowych. Najważniejszą cechą lauegramów i zarejestrowanego rozkładu refleksów jest to, że zachowują one symetrię, która istnieje w monokryształach zgodnie z kierunkiem padania promieniowania rentgenowskiego. Dzięki temu, gdy wiązka pierwotna promieniowania rentgenowskiego będzie padała prostopadle do jednej z płaszczyzn monokryształu, na lauegramie zostanie zarejestrowany rozkład plamek dyfrakcyjnych typowy dla symetrii właściwej danej struktury krystalicznej [106].

Wszystkie przedstawione lauegramy zostały uzupełnione o piktogramy umieszczone w dolnym lewym rogu, które schematycznie przedstawiają kształt otrzymanego monokryształu (zależnie od użytej techniki monokrystalizacji) oraz lokalizację obszaru, z którego pobrano próbki do badań.

#### **17.4.1. Monokryształy otrzymane techniką Bridgmana**

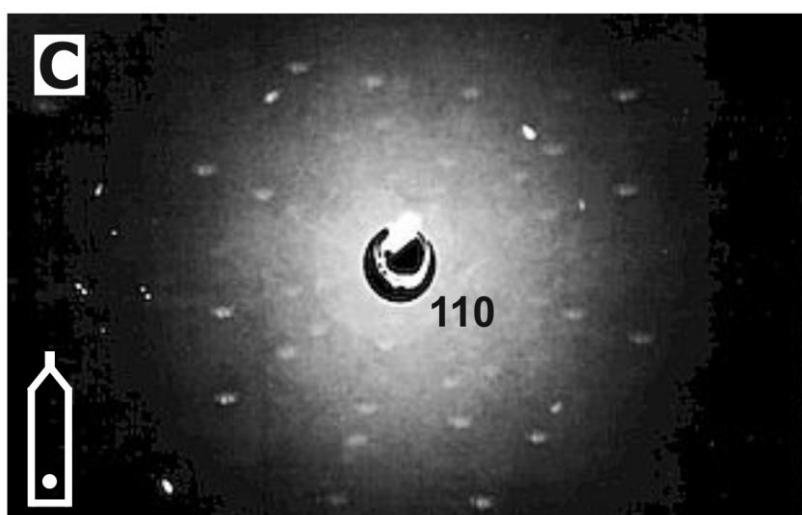
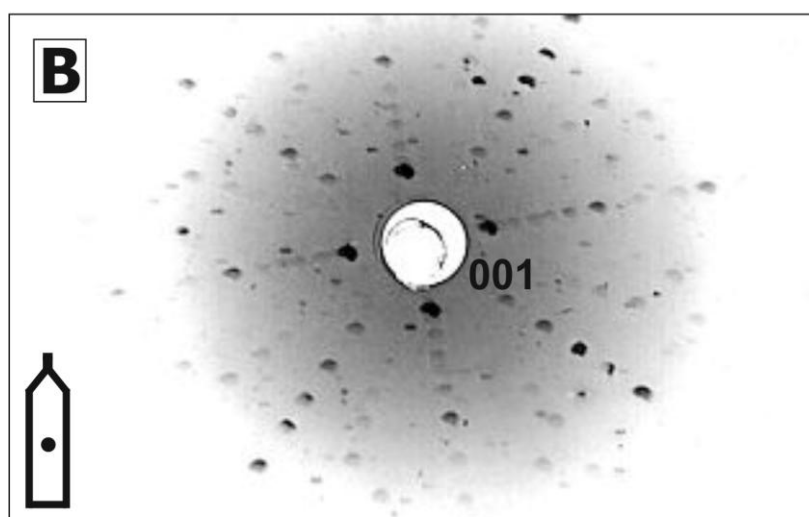
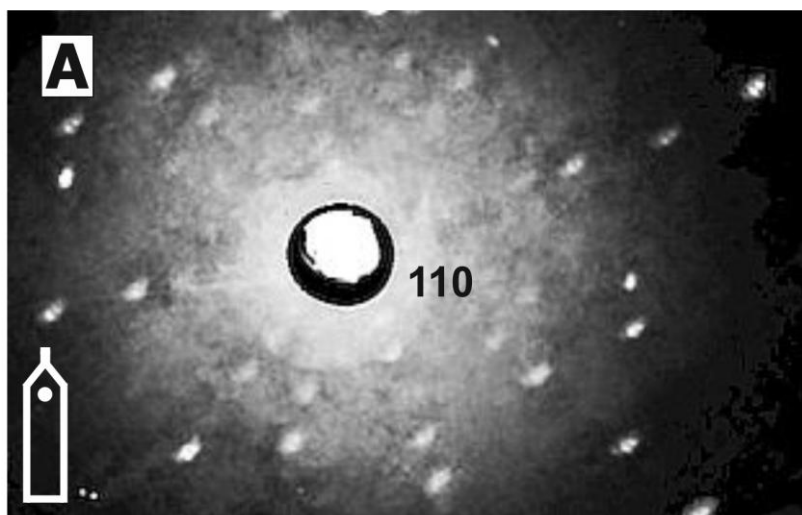
Próbki wykonane techniką Bridgmana (Rys. 38) charakteryzowały się rozkładem refleksów typowym dla grupy przestrzennej  $Fm\bar{3}m$ , układu regularnego ściennie centrowanego. Kierunek wzrostu był ułożony równolegle do osi z otrzymanego wlewka i we wszystkich przypadkach odpowiadał kierunkowi [001]. Na niektórych lauegramach można było obserwować złożoną budowę refleksów dyfrakcyjnych, świadczących o typie niedoskonałości strukturalnej badanego obszaru (Rys. 38B). Zdefektowane plamki dyfrakcyjne można było obserwować na refleksach o wysokich wskaźnikach, co pozwala twierdzić, że struktura blokowa nie miała wiodącego charakteru w strukturze krystalicznej badanych monokryształów.



Rys. 38. Lauegramy zwrotne monokryształów otrzymanych techniką Bridgmana: A –  $\text{Co}_{0,90}\text{Ni}_{0,10}\text{Si}_2$  kierunek [001], B –  $\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{Si}_2$  kierunek [001], C –  $\text{Co}_{0,50}\text{Ni}_{0,50}\text{Si}_2$  kierunek [001]. Piktogramy na mikro fotografiach wskazują obszar, z którego pobrano próbki do badań.

#### **17.4.2. Monokryształy otrzymane techniką Czochralskiego**

Metodą Lauego zbadano wszystkie próbki otrzymane techniką Czochralskiego. Potwierdzono, że otrzymane monokryształy krystalizowały zgodnie z kierunkami o niskich wskaźnikach typowych dla układu regularnego. Zarejestrowane lauegramy są dobrej jakości i dokładnie odzwierciedlają typowe elementy symetrii układu regularnego. Zaobserwowano, że dla próbki monokryształu  $\text{Co}_{0,90}\text{Ni}_{0,10}\text{Si}_2$  (Rys. 39A) i  $\text{Co}_{0,50}\text{Ni}_{0,50}\text{Si}_2$  (Rys. 39C) kierunek wzrostu był  $[110]$  natomiast monokryształ  $\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{Si}_2$  (Rys. 39B) krystalizował zgodnie z kierunkiem  $[100]$ . Na obrzeżach lauegramów zaobserwowano refleksy o niejednorodnym zaciemnieniu, co potwierdza występowanie struktury blokowej w tych monokryształach (Rys 39A).



Rys. 39. Lauegramy zwrotne monokryształów otrzymanych techniką Czochralskiego: A –  $\text{Co}_{0,90}\text{Ni}_{0,10}\text{Si}_2$  kierunek [001], B –  $\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{Si}_2$  kierunek [001], A –  $\text{Co}_{0,50}\text{Ni}_{0,50}\text{Si}_2$  kierunek [110]. Piktogramy na mikrofotografiach wskazują obszar, z którego pobrano próbki do badań.

### 17.4.3. Podsumowanie

Metodą Lauego wykonano rentgenogramy dla próbek pochodzących z monokryształów otrzymanych techniką Bridgmana i Czochralskiego. Analiza lauegramów pozwala stwierdzić, że badane materiały miały charakter monokrystaliczny a elementy symetrii zarejestrowane na tych lauegramach są typowe dla układu regularnego. Dla obu technik otrzymywania monokryształów potwierdzono, że struktura otrzymanych monokryształów nie była idealna, o czym świadczy niejednolite zaciemnienie refleksów dyfrakcyjnych, szczególnie tych, które były zlokalizowane na obrzeżach lauegramów w obszarze kąta odbicia względem wiązki padającej około  $40^\circ$ . Dzięki ustawieniu badanych fragmentów monokryształów w taki sposób, że kierunek ich wzrostu pokrywał się z kierunkiem padania wiązki rentgenowskiej mogliśmy w prosty sposób określić krystalograficzny kierunek wzrostu. Dla techniki Bridgmana był on stały dla wszystkich otrzymanych monokryształów wynosił  $[100]$  natomiast w przypadku monokryształów otrzymanych techniką Czochralskiego dla monokryształów  $\text{Co}_{0,90}\text{Ni}_{0,10}\text{Si}_2$  i  $\text{Co}_{0,50}\text{Ni}_{0,50}\text{Si}_2$  był  $[110]$  natomiast dla monokryształu  $\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{Si}_2$  wynosił  $[100]$ . Podsumowując, mimo że zarejestrowane lauegramy nie są idealne, możemy bez trudu zaobserwować podstawowe elementy symetrii układu regularnego i określić kierunki krystalizacji otrzymanych monokryształów.



## 17.5. Mikrotwardość

Badanie mikrotwardości prowadzono zgodnie z wcześniej opisaną metodologią pomiarową, która została oparta na wytycznych zawartych w regulacjach normalizacyjnych Głównego Urzędu Miar (PN-EN ISO 6507-1:1999) [99]. Do wszystkich pomiarów mikrotwardości  $\mu HV$  zastosowano taką samą procedurę pomiarową. Przed przystąpieniem do pomiarów wykonywano kalibrację twardościomierza używając płytki aluminiowej (Al) [107] a następnie wykonywano serie pomiarowe, na którą składało się 20 odcisków. Przy każdym punkcie pomiarowym wyznaczano długości dwóch przekątnych odcisku wgłębnika  $d_1$  i  $d_2$  (Rys.17B) a następnie wyznaczano ich średnią wartość  $d_{sr}$  ( $d_{sr}=(d_1+d_2)/2$ ). Podczas pomiarów stosowano obciążenie  $P = 200g$  a czas przyłożenia obciążenia wynosił 10s

Do wyznaczenia wartości mikrotwardości  $\mu HV$  korzystano z zależności [108]:

$$HV = 0,102 \frac{2F \sin \frac{136^\circ}{2}}{d_{sr}^2} = \frac{0,1891 \cdot F}{d_{sr}^2} \left[ \frac{N}{mm^2} \right] \quad (21)$$

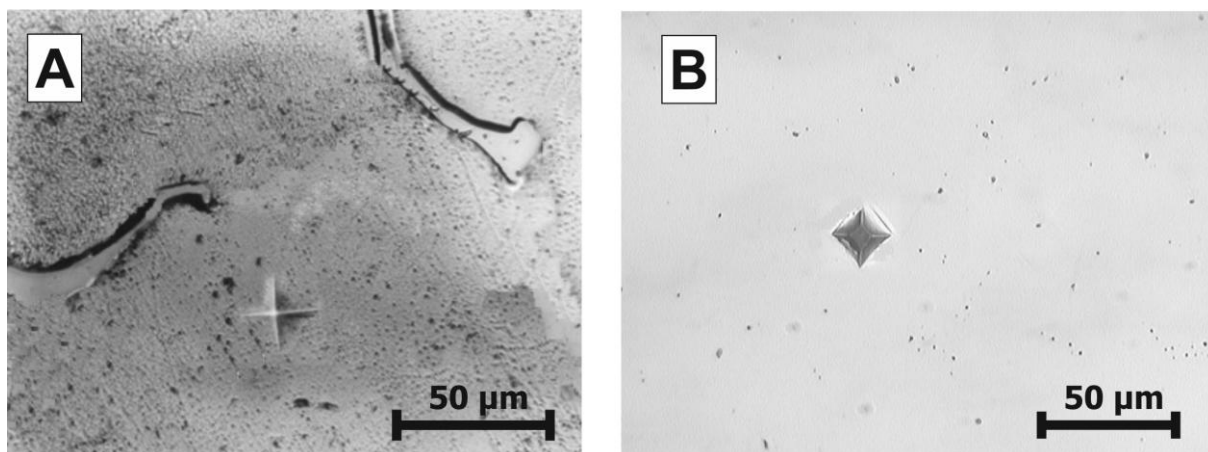
gdzie:  $F$  – siła obciążająca [N],  $d_{sr}$  – średnia arytmetyczna z wartości dwóch przekątnych odcisku  $d_1$  i  $d_2$  [mm].

Korzystając z równania (21) określono wartość mikrotwardości Vickersa ( $\mu HV_{0,2}$ ). W tabeli 12 zebrano wartości mikrotwardości dla poszczególnych próbek monokryształów otrzymanych techniką Bridgmana i Czochralskiego. Dla każdego pomiaru określono błąd statystyczny charakteryzujący niedokładność wyznaczonych wartości mikrotwardości Vickersa.

Tabela 12. Zestawienie uśrednionych wartości mikrotwardości dla dla wszystkich przebadanych składów i próbek

	Technika Bridgmana		Technika Czochralskiego	
	Symbol próbki	Mikrotwardość $\mu\text{HV}_B$ [GPa]	Symbol próbki	Mikrotwardość $\mu\text{HV}_{Cz}$ [GPa]
$\text{Co}_{0,90}\text{Ni}_{0,10}\text{Si}_2$	WB10/G	6,64±0,13	WCz10/G	6,84±0,18
	WB10/S	5,96±0,13	WCz10/S	6,08±0,19
	WB10/D	6,58±0,12	WCz10/D	6,52±0,16
$\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{Si}_2$	WB25/G	7,48±0,14	WCz25/G	7,84±0,17
	WB25/S	7,26±0,14	WCz25/S	7,82±0,19
	WB25/D	7,52±0,13	WCz25/D	7,92±0,17
$\text{Co}_{0,50}\text{Ni}_{0,50}\text{Si}_2$	WB50/G	8,54±0,16	WCz50/G	8,62±0,17
	WB50/S	8,50±0,18	WCz50/S	8,24±0,19
	WB50/D	8,70±0,15	WCz50/D	8,34±0,13

Na rys. 40A i 40B zaprezentowano przykładowe fotografie odcisków wykonanych podczas pomiarów mikrotwardości metodą Vickersa dla próbek otrzymanych odpowiednio techniką Bridgmana i Czochralskiego. Próbki były pobrane ze środka otrzymanych monokryształów, obie fotografie przedstawiają odciski wykonane na próbkach o składzie  $\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{Si}_2$ . Na fotografiach obserwujemy regularne i symetryczne odciski o równych przekątnych, bez pęknięć i odkształceń na badanej powierzchni. Można stwierdzić, że powierzchnie poddane naciskowi wglębniaka są plastyczne w takim stopniu, iż nie obserwujemy pojawienia się defektów mechanicznych na powierzchni badanych monokryształów.



Rys. 40. Przykładowe mikrofotografie morfologii powierzchni próbek poddanych pomiarowi mikrotwardości technika Vickersa (A – próbka WB25/S, B – próbka WCz25/S)

### 17.5.1. Podsumowanie

Z przeprowadzonych pomiarów mikrotwardości  $\mu HV$  wynika, że istnieje makroskopowa prawidłowość potwierdzająca zależność mikrotwardości badanych obszarów od zawartości niklu (Tabela 12). Zarówno w monokryształach otrzymanych techniką Bridgmana jak i Czochralskiego wraz ze wzrostem zawartości niklu w próbkach rośnie ich mikrotwardość. Kolejną charakterystyczną cechą powtarzającą się podczas analizy wszystkich otrzymanych monokryształów jest to, że mikrotwardość zmienia się wraz z fragmentem z którego została pobrana badana próbka. Najniższe wartości mikrotwardości przyjmują próbki pobrane ze środkowych części monokryształów. Natomiast próbki z górnej lub dolnej części monokryształu mają mniejsze wartości mikrotwardości, bardzo często porównywalne ze sobą w granicach wyznaczonego błędu pomiarowego. Stwierdzono także, że monokryształy otrzymane techniką Czochralskiego charakteryzują się wyższą wartością mikromikrotwardości Vickersa ( $\mu HV$ ) w porównaniu do tych samych monokryształów otrzymanych techniką Bridgmana (Tabela 12).

Różnica w wartości mikrotwardości Vickersa tych samych monokryształów a otrzymanych techniką Bridgmana i Czochralskiego nie przekracza 10%. Brak jest danych literaturowych zawierających informacje o mikrotwardości monokryształów  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2$ . Możemy się jednak odnieść do mikrotwardości oznaczonych dla polikryształów  $\text{CoSi}_2$  i  $\text{NiSi}_2$  [109, 110, 111], wartość mikrotwardości wynosiły odpowiednio 5,4 GPa dla  $\text{CoSi}_2$  i 15,3 GPa dla  $\text{NiSi}_2$ . Jak widać mikrotwardość monokryształów roztworów stałych  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2$  mieści się pomiędzy mikrotwardością  $\text{CoSi}_2$  a mikrotwardością  $\text{NiSi}_2$  oraz tendencja wzrostowa mikrotwardości wraz ze wzrostem zawartości Ni jest utrzymana. Ze względu jednak na inny charakter badanych materiałów (w literaturze mają postać polikrystaliczną a nasze obserwacje dotyczą monokryształów) nie można przeprowadzić bezpośredniego porównania otrzymanych wyników.

## 17.6. Oporność właściwa

Jak pokazały wcześniejsze badania [112, 113, 114] przewodnictwo  $\text{CoSi}_2$  oraz  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2$  ma charakter typowy dla przewodnictwa metali. Stąd wniosek, że zależność  $\rho(T)$  ma charakterystyczną postać z wyraźnymi obszarami, gdzie: 1.  $\rho$  jest proporcjonalne do  $T$ , ( $\rho \sim T$ ), 2.  $\rho$  jest proporcjonalne do  $T^5$ , 3.  $\rho_r$  nie zmienia się z  $T$ . O ile zależności przedstawione w punkcie 1 i 2 zwykle są wyraźnie wyeksponowane na wykresach ogólnej zależności  $\rho(T)$ , to stałość  $\rho_r$  od temperatury (punkt 3) wymaga krótkiego komentarza. Ekstrapolowana wartość  $\rho_r$  z tego obszaru do temperatury  $T = 0K$  mówi nam, o jakości strukturalnej i chemicznej badanej próbki. I tak, oporność resztkowa  $\rho_r$  jest związana z rozpraszaniem energii elektronów na defektach sieci krystalicznej i domieszkach obcych atomów. Można ją zapisać jako  $\rho_r = \rho_o(c) + \rho_{def}$ . Stąd sumaryczny wpływ na zależność  $\rho_c(T)$  mają trzy składniki:  $\rho_o(c)$ ,  $\rho_{def}$  oraz  $\rho_{id}$ , a jego postać stanowi empiryczne prawo Matthiessena:

$$\rho_c(T) = \rho_0(C) + \rho_{def}(T) + \rho_{id}(T). \quad (22)$$

W przypadku oporności  $\rho_{id}(T)$  spowodowanej oddziaływaniami elektron-fonon można ją określić w oparciu o równanie podane przez Blocha-Grüneisena-Motta [115], które ma postać:

$$\rho_{fon}(T) = \rho_{id}(T) = \frac{KT^5}{m\theta_D^6} \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^5 dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})}, \quad (23)$$

gdzie:  $m$  – ciężar atomowy np. metalu,  $\text{CoSi}_2$ ,  $K$  – stała odnoszona do objętości właściwej,  $\theta_D$  – temperatura Debye’a.

Stąd w badaniach prowadzonych w przedziale temperaturowym (300 do 4,2) K istotna jest znajomość wartości stosunku  $RRR=(\rho_{300}/\rho_{4,2})$  (*Residual Resistivity Ratio*), która świadczy o jakości badanej próbki. Jak pokazały badania wartości  $RRR$  dla różnych metalicznych materiałów mogą zawierać się od kilku, nawet do kilku tysięcy. Im większa jest wartość stosunku  $RRR$  tym jakość strukturalna i chemiczna badanej próbki jest lepsza.

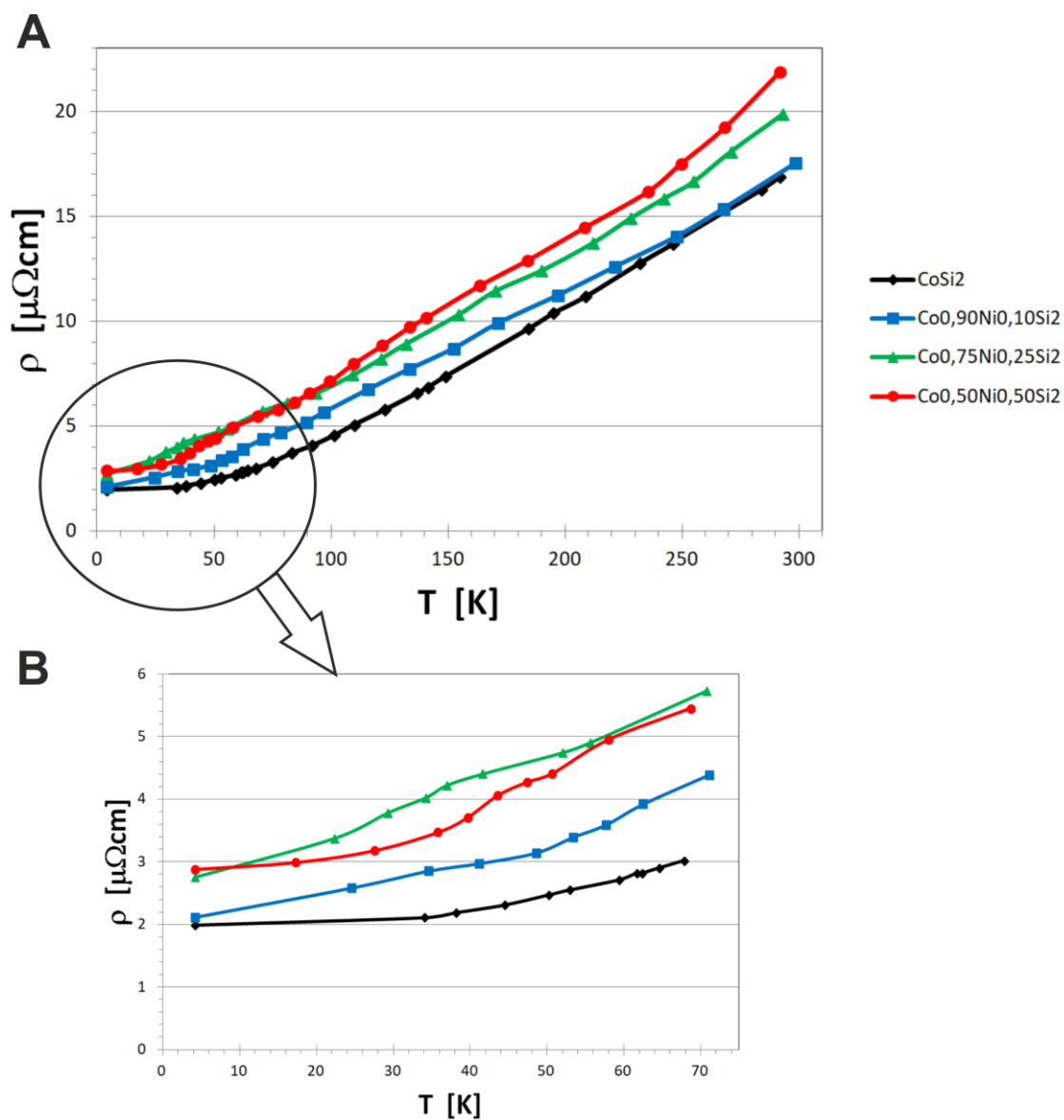
Badania nad otrzymywaniem wysokiej jakości próbek  $\text{CoSi}_2$  prowadzili Newcombe i Lanzarich [116]. Autorzy uzyskali próbki monokrystaliczne o wysokim stopniu homogeniczności chemicznej i bardzo małej zawartości defektów strukturalnych. Badania  $\rho(T)$  pokazały, że wartości  $RRR$  zawierały się w przedziale  $15 \div 25$ , przy czym  $\rho_{300K} = 12,5 \mu\Omega\text{cm}$ , a w temperaturze helowej  $\rho_{4,2K} = 0,5 \mu\Omega\text{cm}$ . Dodatkowo Newcombe i Lanzarich [116] określili dla monokryształów  $\text{CoSi}_2$  wartość temperatury przejścia w stan nadprzewodzący  $T_C = 1,5 \text{ K}$ .

Dalsze prace nad otrzymywaniem monokryształów  $\text{CoSi}_2$  prowadził Ditchek [8] i pokazał, że najlepsze monokryształy, które otrzymał techniką Czochralskiego charakteryzowały się wartościami  $RRR$  w przedziale od 4,6 do 5,33. Podobne wartości oporności resztkowych oraz  $RRR$  równe od 4,56 do 4,92 uzyskali Hirano i Kaise [117].

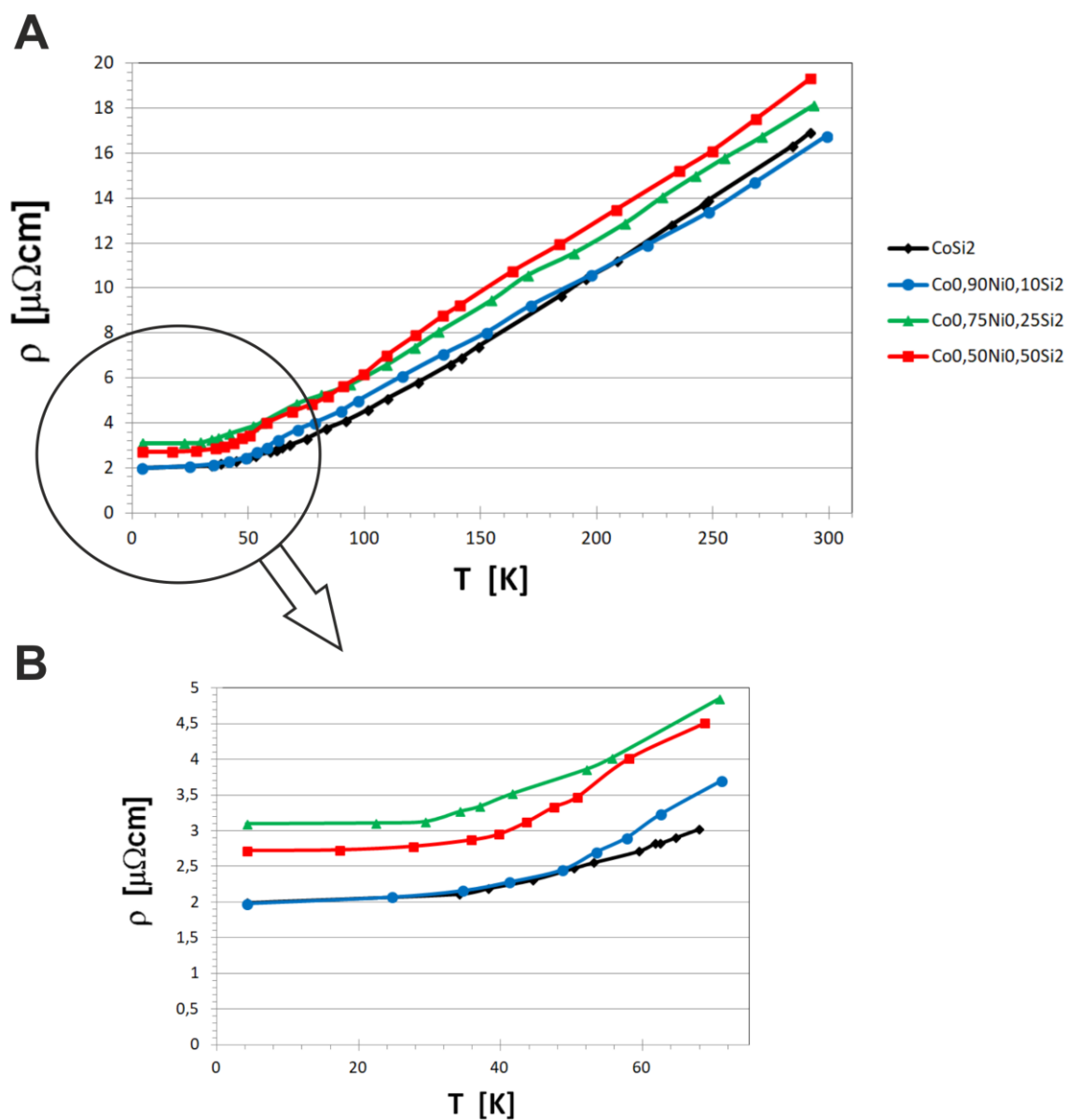
Znacznie wyższe wartości  $RRR \sim 8,44$  określili Tsutsumi i współpr. [12]. Monokryształy były przez nich otrzymane techniką Floating Zone (pływającej strefy). Widać, że uzyskane wartości  $RRR$  przez Newcombe i Lanzarich [116] są 3-5 razy większe od tych, które podali Ditchek [8], Tsutsumi [12] oraz Hirano i Kaise [117] dla swoich próbek. Ponadto Ditchek [8] i Tsutsumi [12] nie potwierdzili wartości  $T_C = 1,5$  K przejścia w stan nadprzewodzący. Według nich  $\text{CoSi}_2$  przechodzi w stan nadprzewodzący przy temperaturze  $T_C = 1,26$  K.

W obecnej pracy analizowano charakter zmian  $\rho(T)$  dla przedziału temperaturowego od około 300 K do 4,2 K. Zależności  $\rho(T)$  przedstawiono na rys. 41 i 42. Analiza charakteru zmian oporności właściwej  $\rho(T)$  dla otrzymanych monokryształów pokazuje metaliczny charakter przewodnictwa. W tym przypadku można wyróżnić trzy obszary zmian oporności właściwej  $\rho(T)$ . Pierwszy obszar, w którym odporność właściwa nie zależy od temperatury, drugi gdzie  $\rho \sim T^5$  i trzeci gdzie  $\rho \sim T$ .

W przypadku pierwszego obszaru widać, że ekstrapolowane wartości oporności resztkowej  $\rho_r$  zawierają się w przedziale od  $(2,0 \div 2,9) \mu\Omega\text{cm}$  oraz od  $(2,0 \div 3,2) \mu\Omega\text{cm}$ , odpowiednio dla monokryształów otrzymanych techniką Bridgmana i Czochralskiego. Maksymalne wartości  $\rho_{300}$  dla monokryształów otrzymanych techniką Bridgmana i Czochralskiego zawierają się w przedziale  $(16,8 \div 22,0) \mu\Omega\text{cm}$ . W przypadku monokryształów  $\text{CoSi}_2$  otrzymanych techniką Bridgmana widzimy, że oporność resztkowa  $\rho_r$  nie zależy od temperatury w przedziale od około 30 K do 4,2 K, natomiast dla monokryształów roztworów stałych obserwuje się pewien złożony charakter zależności  $\rho(T)$ . Natomiast w przypadku monokryształów  $\text{CoSi}_2$  i roztworów stałych  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2$  otrzymanych techniką Czochralskiego  $\rho$  jest niezależne od temperatury w przedziale od około 30 K do 4,2 K.



Rys. 41. Wyniki badań oporności właściwej  $\rho$  dla próbek otrzymanych techniką Bridgmana (badane próbki pobrano ze środkowej części monokryształu). A – krzywa obrazująca cały zakres pomiarowy od 4K do 300K. B – krzywa obrazująca zakres pomiaru od 4K do 70K



Rys. 42. Wyniki badań oporności właściwej  $\rho$  dla próbek otrzymanych techniką Czochralskiego (badane próbki pobrano ze środkowej części monokryształu). A – krzywa obrazująca cały zakres pomiarowy od 4K do 300K. B – krzywa obrazująca zakres pomiaru od 4K do 70K



Wyznaczone wartości stosunków  $RRR$  dla badanych w tej pracy monokryształów  $\text{CoSi}_2$  i roztworów stałych  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2$  zostały zestawione w tabeli 13.

Tabela 13. Wartości stosunków oporności właściwej  $RRR$

Skład	Technika Bridgmana	Technika Czochralskiego
	$RRR_{(B)}$	$RRR_{(Cz)}$
$\text{CoSi}_2$	8,492	8,491
$\text{Co}_{0,90}\text{Ni}_{0,10}\text{Si}_2$	8,317	8,469
$\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{Si}_2$	7,229	5,842
$\text{Co}_{0,50}\text{Ni}_{0,50}\text{Si}_2$	7,590	7,107

Widać, że wartości  $RRR$  zawierają się w przedziale od 7,1 do około 8,5. Widać też, że otrzymane wartości  $RRR$  dla  $\text{CoSi}_2$  są porównywalne z podanymi przez Tsutsumi [12]. Pozostałe wartości  $RRR$  uzyskane dla roztworów stałych  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2$  są pierwszymi danymi w literaturze przedmiotu.

Dla obszarów, w których zależność  $\rho(T)$  jest liniowa, określono temperaturowe współczynniki oporności  $TCR$  (*Temperature Coefficient of Resistance*), zgodnie z zależnością:

$$TCR = \alpha = \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0 \Delta T} \left[ \frac{1}{K} \right]. \quad (24)$$

Z obliczeń wynika, że w przypadku monokryształów otrzymanych techniką Bridgmana wartości  $TCR$  zawierają się w przedziale  $(1,08 \div 1,25) \cdot 10^{-2} K^{-1}$ , natomiast w przypadku monokryształów otrzymanych techniką Czochralskiego odpowiednio w przedziale  $(1,17 \div 1,38) \cdot 10^{-2} K^{-1}$ . Szczegółowe zestawienie współczynników  $TCR$  dla wszystkich badanych monokryształów przedstawiono w tabeli 14.

Tabela 14. Wartości temperaturowych współczynników oporności  $TCR$

Skład	Technika Bridgmana	Technika Czochralskiego
	$TCR [10^{-2}K^{-1}]$	$TCR [10^{-2}K^{-1}]$
$CoSi_2$	1,39	1,40
$Co_{0,90}Ni_{0,10}Si_2$	1,25	1,38
$Co_{0,75}Ni_{0,25}Si_2$	1,20	1,23
$Co_{0,50}Ni_{0,50}Si_2$	1,08	1,17

Analizując dane przedstawione w tabeli 14, możemy zauważyć, że współczynniki  $TCR$  są różne zarówno ze względu na technikę otrzymywania monokryształów jak i ze względu na zawartość niklu w badanych próbkach. Wartość współczynnika  $TCR$ , bez względu na technikę otrzymywania monokryształów, maleje wraz ze wzrostem zawartości niklu w próbkach. Natomiast, analizując wartość  $TCR$  ze względu na technikę otrzymywania monokryształów zauważamy, że monokryształy otrzymane techniką Czochralskiego mają wyższe wartości parametru  $TCR$  niż ich odpowiedniki otrzymane techniką Bridgmana.

### 17.6.1. Podsumowanie

Z przeprowadzonych pomiarów  $\rho(T)$  wynika, że wprowadzenie atomów niklu w miejsce kobaltu w strukturze  $CoSi_2$  powoduje powstanie roztworu stałego  $Co_{1-x}Ni_xSi_2$ . Skutkuje to zmianą struktury elektronowej powstającego szeregu roztworów stałych. Wzrost stężenia niklu w roztworze niekorzystnie wpływa na właściwości temperaturowe takich próbek. Otrzymane krzywe  $\rho(T)$  wyraźnie pokazują, że ze wzrostem stężenia niklu

w roztworze stałym  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2$  staje się on gorszym przewodnikiem w porównaniu do czystego  $\text{CoSi}_2$  (Rys. 41, 42). Taką samą tendencję zaobserwowano analizując parametry  $RRR$  (Tabela 13) i  $TCR$  (Tabela 14). Wraz ze wzrostem zawartości niklu w badanych próbkach wartości powyższych parametrów spadają, co potwierdza istotny wpływ niklu na strukturę elektronową badanych monokryształów roztworów stałych. Te obserwacje potwierdzają rezultaty rozważań teoretycznych uzyskanych przez np. Kudrnovsky'ego i Christensena [118].

### 17.7. Termosila

Zjawiska termoelektryczne dają nam informację na temat relacji między efektami elektrycznymi i cieplnymi, które występują w materiałach. Biorąc pod uwagę kierunek przemiany, zjawiska termoelektryczne można podzielić na trzy grupy: zjawisko Seebecka, zjawisko Peltiera i zjawisko Thompsona.

W przypadku zjawiska Seebecka mamy do czynienia z konwersją energii cieplnej na energię elektryczną, gdy złącza (spojone końce dwóch metali lub półprzewodników A i B) znajdują się w różnych temperaturach. Na złączach metali bądź półprzewodników pojawiają się siły elektromotoryczne, które będą bezpośrednio zależne od wartości różnicy temperatur między nimi.

Zjawisko Peltiera ma charakter odwrotny do zjawiska Seebecka, występuje w obwodzie zamkniętym składającym się z dwóch różnych metali lub półprzewodników. Jeżeli przez taki obwód będzie przepływał prąd elektryczny wówczas na jednym złączu ciepło będzie pochłaniane (z otoczenia) a na drugim będzie ono wydzielane (do otoczenia). Efekt Peltiera wynika ze zmian entropii nośników ładunków elektrycznych przemieszczających się przez złącze. Należy zwrócić uwagę na fakt, że kierunek, w którym płynie prąd przez dane złącze

determinuje, czy ciepło na tym złączu jest pobierane z otoczenia czy też jest ono wypromieniowywane do otoczenia.

Zjawisko Thompsona polega na pochłanianiu lub wydzielaniu ciepła podczas przepływu prądu elektrycznego w jednorodnym przewodniku elektrycznym. Zjawisko to występuje wtedy, gdy wzdłuż przewodnika występuje gradient temperatury  $\Delta T$ , tzn., że końce tego przewodnika znajdują się w różnych temperaturach ( $T_1 < T_2$ ). W czasie występowania tego zjawiska ciepło jest wydzielane gdy przepływ prądu następuje zgodnie z kierunkiem wzrostu gradientu temperatury, ciepło jest pochłaniane przez przewodnik.

Badania pokazały, że efekty termoelektryczne zachodzą praktycznie w każdym materiale. Z aplikacyjnego punktu widzenia wynika, że dobry materiał termoelektryczny charakteryzuje się niską opornością właściwą  $\rho$  oraz wysokim współczynnikiem Seebecka zdefiniowanym, jako  $S = \Delta V / \Delta T$ . Współczynnik  $S$  nazywany jest termosilą. Aby określić przydatność (wydajność) pojedynczego materiału termoelektrycznego wprowadzono bezwymiarowy współczynnik dobroci termoelektrycznej (nazywany *figure-of-merit*) oznaczany jest jako iloczyn  $ZT$  [119, 120]. Współczynnik  $ZT$  łączy w sobie trzy podstawowe parametry występujące w termoelektryczności: współczynnik Seebecka  $S$ , przewodność cieplną materiału  $\lambda$  i oporność właściwą  $\rho$  lub  $\sigma = 1/\rho$  i ów jest równy:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\lambda} T, \quad (25)$$

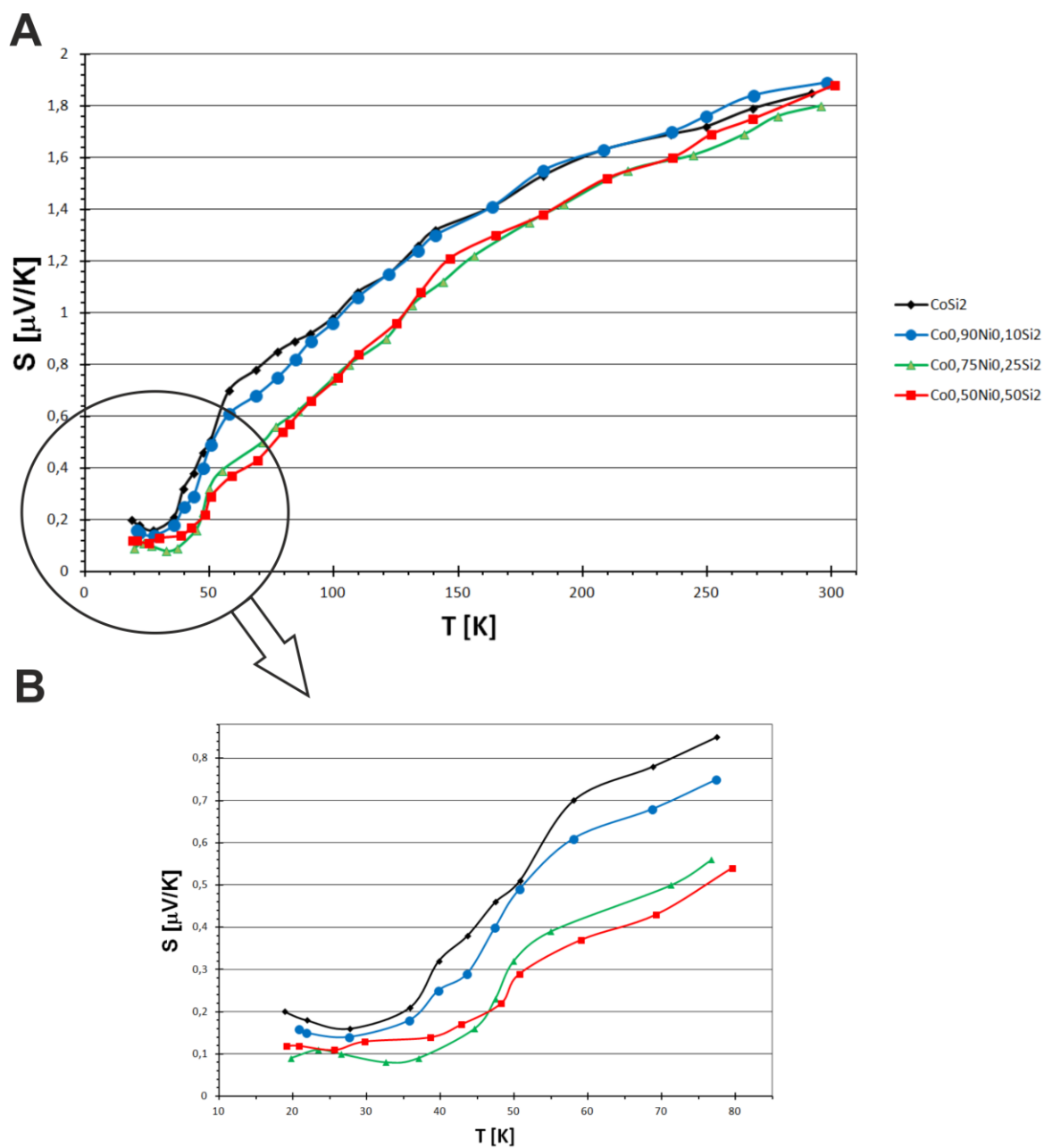
gdzie:  $\sigma$  jest przewodnością elektryczną materiału.

Współczynnik dobroci termoelektrycznej  $ZT$  (figure-of-merit) jest bezpośrednio zależny od temperatury, gdyż wszystkie jego elementy w mniejszym lub większym stopniu są konsekwencją zmian temperatury lub występowania gradientu temperatury. Bezwymiarowa

postać współczynnika jest stosowana w celu porównania różnych materiałów ze względu na ich potencjalną możliwość zastosowania w układach termoelektrycznych [121].

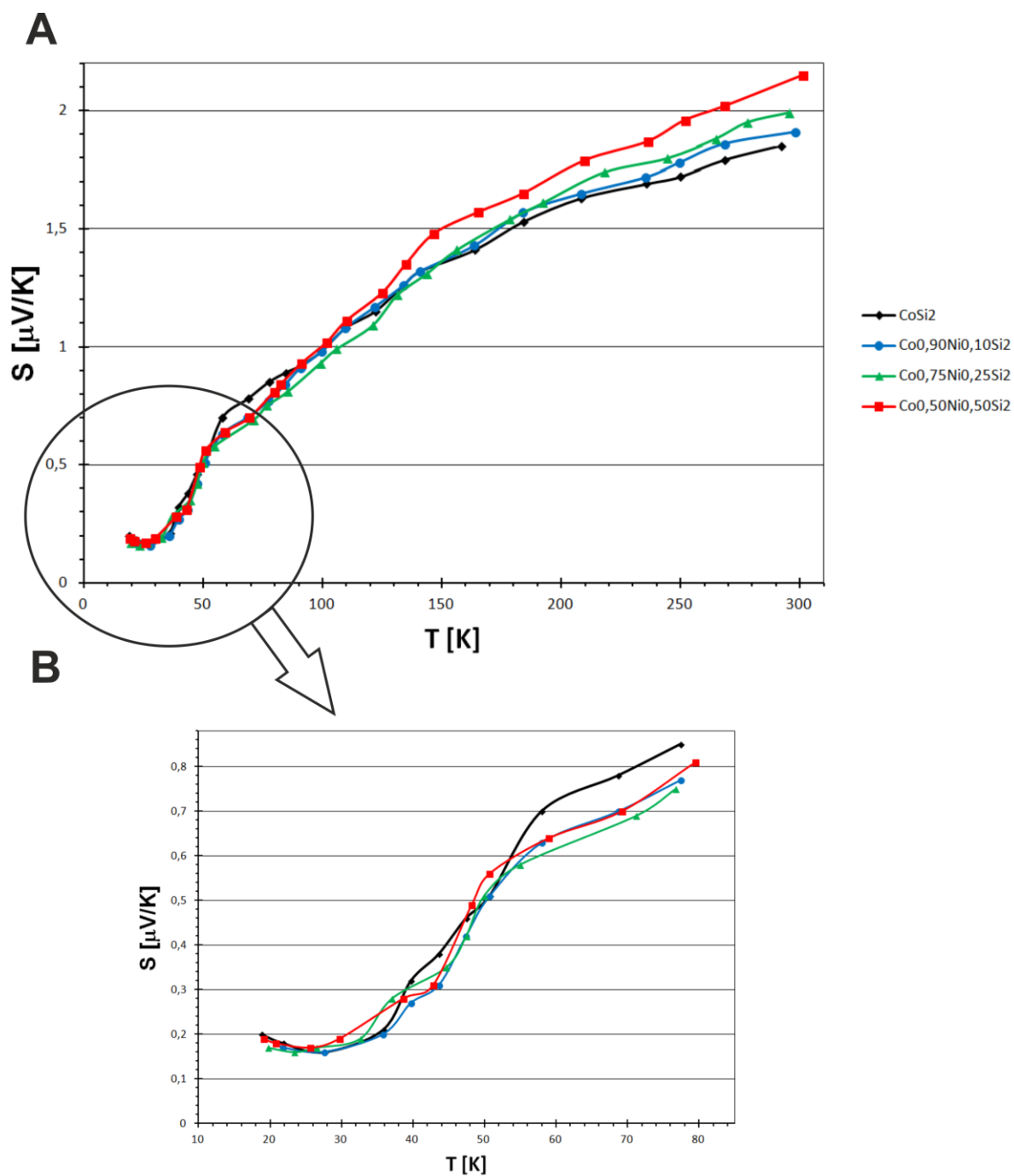
### 17.7.1. Analiza zależności $S(T)$

Na rys. 43 i 44 zamieszczono krzywe obrazujące charakter zmian termosiły dla monokryształów otrzymanych technikami Bridgmana i Czochralskiego. Zakres temperaturowy, w jakim wykonano pomiary termosiły  $S$  mieścił się w przedziale  $(14 \div 300) K$ . Na wykresie (Rys. 43) obrazującym przebieg zmian termosiły  $S(T)$  w próbkach otrzymanych techniką Bridgmana możemy wydzielić trzy obszary. Pierwszy zawiera się w przedziale temperatur  $(14 \div 40) K$ , w którym obserwujemy spadek wartości termosiły  $S$  a następnie dyskretny wzrost w okolicy  $14 K$  (Rys. 43B). Widać złożony charakter zależności  $S(T)$  w tym obszarze. Drugi obszar, mieści się w przedziale  $(40 \div 150) K$ , wykazuje charakter liniowej zależności  $S(T)$ . Analiza wartości  $dS/dT$  pokazała, że zawierają się one w przedziale  $(6,6 \cdot 10^{-3} \div 9,1 \cdot 10^{-3}) \mu V/K$ , przy czym najniższa wartość  $dS/dT$  równa  $6,6 \cdot 10^{-3} \mu V/K$  jest dla  $CoSi_2$  i rośnie ona do wartości  $9,1 \cdot 10^{-3} \mu V/K$  dla  $Co_{0,50}Ni_{0,50}Si_2$ . Trzeci obszar jest zlokalizowany w przedziale temperatur  $(150 \div 300) K$  i ma charakter paraboliczny, gdzie prędkość wzrostu wartości termosiły powoli spada. Maksymalna wartość termosiły  $S$  jest zbliżona dla wszystkich próbek i dla temperatury  $300 K$  mieści się w przedziale  $(1,8 \div 1,9) \mu V/K$ .



Rys. 43. Wyniki badań termosily  $S$  dla próbek otrzymanych techniką Bridgmana (badane próbki pochodziły ze środkowych części monokryształów). A – krzywa obrazująca zakres pomiarowy od 14K do 300K. B – krzywa obrazująca zakres pomiaru od 14K do 80K

W przypadku pomiarów termosiły  $S(T)$  na monokryształach otrzymanych techniką Czochralskiego odpowiednie wykresy przedstawiona na rys. 44. Podobnie jak w przypadku monokryształów otrzymanych techniką Bridgmana analizowane zmiany termosiły mieszczą się w przedziale  $(14 \div 300)$  K. Mamy tu również wyraźne trzy charakterystyczne obszary. Pierwszy z nich mieści się w przedziale temperatur  $(14 \div 60)$  K, w którym podobnie obserwujemy niewielkie zmiany wartości  $S(T)$ , które mogą wynikać z dokładności pomiarowej w tak niskich temperaturach (Rys. 44B). Minimalne wartości termosiły  $S \approx 15 \cdot 10^{-3} \mu V/K$  są obserwowane w okolicy temperatury 26 K. Drugi obszar, dotyczy przedziału temperaturowego  $(60 \div 150)$  K, ma charakter zależności liniowej  $S(T)$  oraz trzeci obszar  $(150 \div 300)$  K ma charakter parabolicznej zależności  $S(T)$ . Z rys. 44 widać, że maksymalną wartość termosiły  $S$  uzyskano dla monokryształu  $Co_{0,50}Ni_{0,50}Si_2$  w temperaturze 300 K i wynosi ona  $2,15 \mu V/K$ . Podobnie jak dla monokryształów otrzymanych techniką Bridgmana wartość  $dS/dT$  rośnie od  $7,1 \cdot 10^{-3} \mu V/K$  ( $CoSi_2$ ) do  $9,6 \cdot 10^{-3} \mu V/K$  ( $Co_{0,50}Ni_{0,50}Si_2$ ).



Rys. 44. Wyniki badań termosiły  $S$  dla próbek otrzymanych techniką Czochralskiego (badane próbki pochodziły ze środkowych części monokryształów). A – krzywa obrazująca zakres pomiarowy od 14K do 300K. B – krzywa obrazująca zakres pomiaru od 14K do 80K



### 17.7.2. Podsumowanie

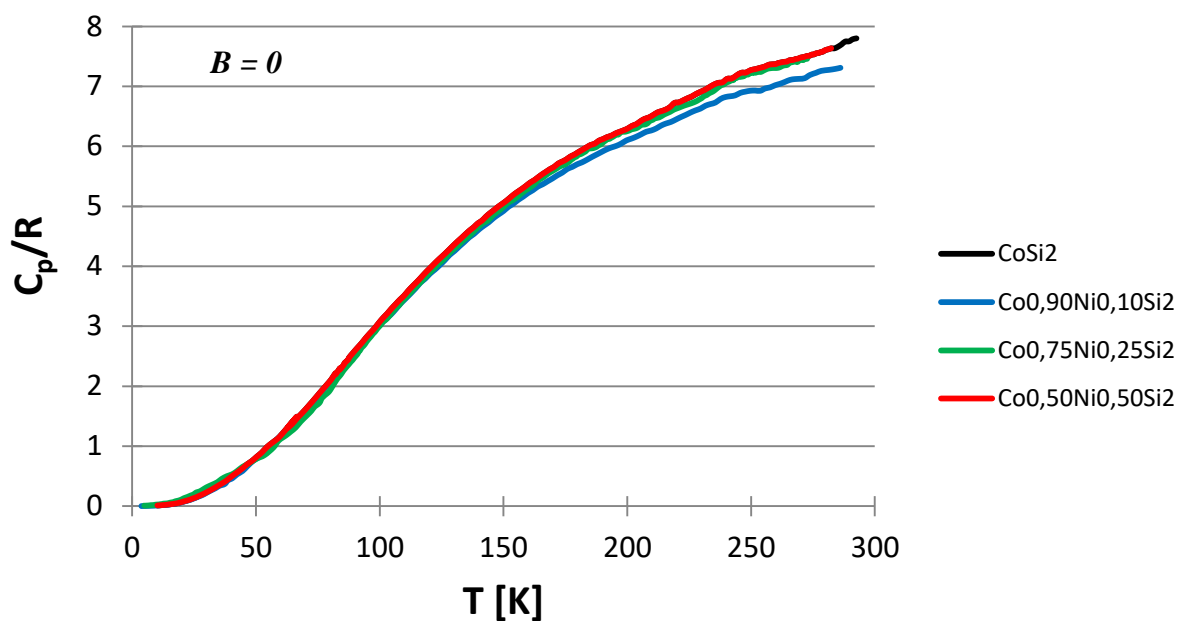
Z uzyskanych wyników zmian termosiły  $S(T)$  dla monokryształów  $\text{CoSi}_2$  i monokryształów roztworów stałych  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2$  wynika, że zarejestrowane krzywe są typowe dla materiałów o charakterze metalicznym.

Niezależnie od sposobu otrzymywania badanych monokryształów zaobserwowano pewne zmiany w przebiegu zależności  $S(T)$  w przedziale temperaturowym  $(14 \div 40) \text{ K}$  w przypadku próbek otrzymanych techniką Bridgmana oraz w przedziale  $(14 \div 60) \text{ K}$  w przypadku próbek otrzymanych techniką Czochralskiego. W przedziale temperaturowym, odpowiednio  $(40 \div 150) \text{ K}$  i  $(60 \div 150) \text{ K}$  zmiana termosiły  $S$  jest  $S \sim T$ . Zaobserwowano, że domieszkowanie  $\text{CoSi}_2$  niklem powoduje wzrost wartości  $dS/dT$  odpowiednio od  $6,9 \cdot 10^{-3} \mu\text{V/K}$  dla  $\text{CoSi}_2$  do  $9,4 \cdot 10^{-3} \mu\text{V/K}$  dla  $\text{Co}_{0,50}\text{Ni}_{0,50}\text{Si}_2$ . Dla  $T > 150 \text{ K}$  zależność  $S(T)$  ma charakter paraboliczny. Zasługuje na uwagę również fakt, że najwyższe wartości termosiły  $S$  uzyskano dla próbek pochodzących z monokryształu  $\text{Co}_{0,50}\text{Ni}_{0,50}\text{Si}_2$  otrzymanego techniką Czochralskiego.

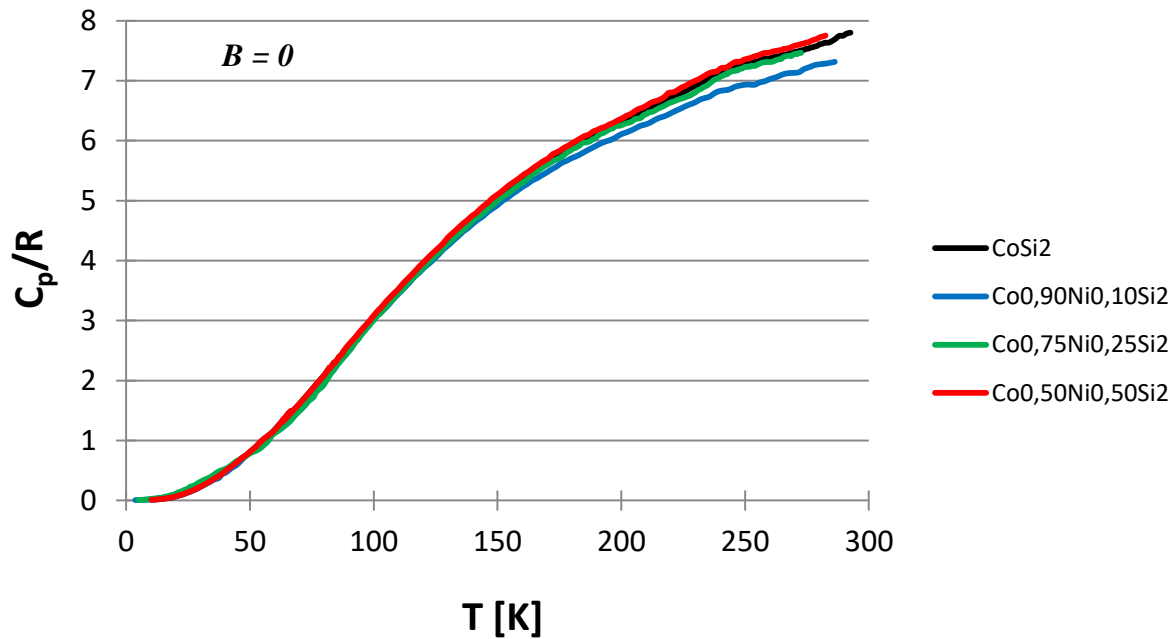
### 17.8. Ciepło właściwe

Z wcześniejszych omówień wynika, że zarówno  $\text{CoSi}_2$  jak i  $\alpha\text{NiSi}_2$  krystalizują w tym samym typie sieci krystalicznej, tj.  $C1$ , grupa przestrzenna  $Fm\bar{3}m$ . Stąd wniosek, że oba związki są izostrukturalne i różnią się jedynie wartościami swoich parametrów sieciowych. Mimo tego powstało pytanie czy roztwory stałe typu  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2$ , dla wybranych wartości  $x$ , będą krystalizowały również w tym samym typie struktury krystalicznej. W tym celu uzyskane metodami Bridgmana i Czochralskiego monokryształy zostały poddane badaniom zmian ciepła właściwego  $C(T)$  w zakresie temperaturowym  $(290 \div 4,2) \text{ K}$ .

Analizując uzyskane wyniki pomiarów ciepła właściwego w funkcji temperatury  $C=f(T)$  możemy stwierdzić, że krzywe zależności  $C(T)$  są powtarzalne dla wszystkich badanych składów. Zarówno dla monokryształów otrzymanych techniką Bridgmana (Rys. 45) jak i otrzymanych techniką Czochralskiego (Rys. 46) obserwujemy pokrywanie się krzywych dla składów  $\text{CoSi}_2$ ,  $\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{Si}_2$  oraz  $\text{Co}_{0,50}\text{Ni}_{0,50}\text{Si}_2$  w całym zakresie temperatury od  $4\text{K}$  do temperatury pokojowej.



Rys. 45. Wyniki badań ciepła właściwego  $C_p/R$  (gdzie  $R$  – stała gazowa) dla próbek otrzymanych techniką Bridgmana,  $B = 0$  (badane próbki pobrano ze środkowej części monokryształu)



Rys. 46. Wyniki badań ciepła właściwego  $C_p/R$  (gdzie  $R$  – stała gazowa) dla próbek otrzymanych techniką Czochralskiego,  $B = 0$  (badane próbki pobrano ze środkowej części monokryształu)

### 17.8.1. Podsumowanie

Na podstawie zmian  $C_p/R(T)$  można stwierdzić, że przedstawione zależności są gładkie, co oznacza, że w badanym przedziale temperatur, monokryształy  $\text{CoSi}_2$  i monokryształy roztworów stałych  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2$  dla  $x = 0,10, 0,25, 0,50$  nie wykazują występowania przejść fazowych. Podobne przebiegi  $C_p/R(T)$  otrzymali autorzy [122] dla  $\text{WSi}_{2,06}$  w przedziale temperaturowym  $0 \leq T[\text{K}] \leq 1200$  i dla  $\text{MoSi}_{2,067}$  w przedziale temperaturowym  $0 \leq T[\text{K}] \leq 2200$ . Natomiast w przypadku monokryształów  $\text{CoSi}_2$  Tsutsumi i in. [12] zbadali przebieg  $c(T)$  dla przedziału temperaturowego  $0,5 \leq T[\text{K}] \leq 5,0$  ujawniając anomalię  $c(T)$  związaną z przejściem  $\text{CoSi}_2$  w stan nadprzewodzący przy  $T_C = 1,26 \text{ K}$ .

## 18. Podsumowanie i dyskusja wyników

Przy użyciu techniki Bridgmana i Czochralskiego otrzymano monokryształy roztworów stałych typu  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2$  dla  $x = 0,10; 0,25$  i  $0,50$ . Procesy krystalizacyjne prowadzono w powtarzalnych warunkach z zachowaniem nieziennej procedury hodowli przy gradiencie temperatury około  $170\text{ K/cm}$ . Krystalizację techniką Bridgmana prowadzono w tyglach korundowych, w atmosferze ochronnej helu 6N pod ciśnieniem atmosferycznym. Monokryształizację prowadzono z prędkościami od  $0,5$  do  $2\text{ mm/min}$ . Krystalizację techniką Czochralskiego prowadzono w atmosferze ochronnej helu 6N pod ciśnieniem atmosferycznym. Jako źródła „zarodki” używano korundowej rurki kapilarnej. Prędkość wyciągania monokryształów wynosiła od  $0,1$  do  $0,7\text{ mm/min}$ , natomiast prędkość obrotową „zarodki”, zmieniano od  $12$  do  $16\text{ obr/min}$ . W wyniku przeprowadzonych procesów krystalizacji otrzymano, co najmniej jeden monokryształ dla każdego z przyjętych składów zarówno techniką Bridgmana jak i techniką Czochralskiego.

Otrzymane monokryształy były przedmiotem szeregu badań, takich jak: badania metalograficzne w świetle widzialnym i przy pomocy skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), badania rentgenowskie składu fazowego (EDS i dyfrakcja rentgenowska) oraz orientacji krystalograficznej otrzymanych monokryształów (metoda Lauego). Przeprowadzono także badania własności mechanicznych (mikrotwardość Vickersa) dla  $T \approx 300\text{ K}$ , badania oporności właściwej  $\rho = f(T)$  dla przedziału temperaturowego  $(300 \div 4,2)\text{ K}$ , badania zmian termosiły Seebecka  $S = f(T)$  dla przedziału temperaturowego  $(300 \div 14)\text{ K}$  oraz zmian ciepła właściwego  $C_p/R = f(T)$  dla przedziału temperaturowego  $(290 \div 4,2)\text{ K}$ . Z wszystkich otrzymanych monokryształów odpowiednio przygotowano próbki do badań. Przygotowane zglądy metalograficzne dodatkowo były trawione i polerowane chemicznie.

Dzięki zastosowanej procedurze ujawniono strukturę obserwowanych powierzchni. W wyniku obserwacji stwierdzono, że otrzymane monokryształy nie są najwyższej jakości i obserwujemy na powierzchni zgładów zdefektowanie w postaci struktury ziarnistej i granic niskokątowych. Powierzchnie zgładów pochodzących z dolnych i górnych części monokryształów charakteryzowały się rozdrobnioną strukturą ziarnistą z dużą ilością wtrąceń i wydzielen zlokalizowanych w okolicy granic pomiędzy obserwowanymi ziarnami. Porównując próbki z punktu widzenia techniki otrzymywania stwierdzono, że próbki z monokryształów otrzymanych techniką Czochralskiego charakteryzują się lepszą jakością powierzchni zgładów w porównaniu z odpowiednikami otrzymanymi techniką Bridgmana. Próbki pochodzące z monokryształów otrzymanych techniką Czochralskiego, charakteryzowały się bardziej jednorodną strukturą powierzchni zgładów a występujące ziarna były znacznie większe. Powyższe spostrzeżenia potwierdziły obserwacje przeprowadzone na tych samych fragmentach otrzymanych monokryształów przy pomocy skaningowej mikroskopii elektronowej (*SEM*). Potwierdzono występowanie ziaren na obserwowanej powierzchni oraz wtrąceń i wydzielen. Obserwowane wtrącenia i wydzielenia lokowały się głównie na granicach ziaren.

Analiza składu chemicznego techniką *EDS* w wybranych punktach pokazała, że próbki pochodzące z otrzymanych monokryształów mają w większości skład zgodny z przewidywanym. Zaobserwowane wydzielenia i wtrącenia mają skład z nadmiarową zawartością niklu, kobaltu a w granicach pomiędzy ziarnami pojawiają się obszary składające się głównie z krzemu. Stwierdzono także, że w próbkach nie zaobserwowano zanieczyszczeń pochodzących od innych pierwiastków. Badania elektronowe potwierdziły, że otrzymane próbki są monokrystaliczne jednakże o złożonej budowie. Stwierdzono także, że najlepsze jakościowo są próbki pobrane ze środkowych części monokryształów oraz potwierdzono, że

jakościowo lepsze są monokryształy otrzymane techniką Czochralskiego niż ich odpowiedniki otrzymane techniką Bridgmana.

Analiza fazowa, której poddano wszystkie fragmenty monokryształów, ujawniła na wszystkich dyfraktogramach ten sam zestaw linii dyfrakcyjnych. Zaobserwowano, że natężenie linii dyfrakcyjnych zmienia się ze względu na lokalizację próbki w monokryształach jak i na technikę otrzymywania monokryształu. Najwyższe natężenia linii dyfrakcyjnych rejestrowano dla monokryształów otrzymanych techniką Czochralskiego a rozpatrując poszczególne fragmenty monokryształów to najbardziej wyraźny zestaw linii dyfrakcyjnych pochodził ze środkowych ich części. Sytuacja ta dotyczyła zarówno monokryształów otrzymanych techniką Bridgmana jak i Czochralskiego. Położenia linii dyfrakcyjnych znajdowały się pomiędzy liniami dyfrakcyjnymi dla  $\text{CoSi}_2$  i  $\text{NiSi}_2$ . Zaobserwowano także występowanie poszerzeń poszczególnych refleksów dyfrakcyjnych. Rejestrowane poszerzenia mogą być konsekwencją ekspansji sieci krystalicznej badanych monokryształów, będącą konsekwencją zniekształcenia sieci krystalicznej  $\text{CoSi}_2$  poprzez podstawienie atomów niklu w miejsce atomów kobaltu.

Opierając się na otrzymanych dyfraktogramach wyznaczono wartości parametrów sieciowych dla badanych monokryształów. Pokazano, że wartości parametrów sieciowych monokryształów  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2$  dla  $x = 0,10; 0,25$  i  $0,50$  leżą na krzywej Vegarda, tzn. że mamy do czynienia z monokryształami roztworów stałych typu podstawieniowego, gdzie atomy niklu zajmują miejsca atomów kobaltu w strukturze  $\text{CoSi}_2$  (struktura *CI*).

Przy pomocy metody Lauego przeprowadzono analizę przygotowanych próbek monokryształów otrzymanych technikami Bridgmana i Czochralskiego. W wyniku tych badań otrzymano lauegramy, na których zarejestrowano wyraźne refleksy dyfrakcyjne z elementami symetrii typowymi dla układu regularnego. Obserwując poszczególne plamki dyfrakcyjne stwierdzono niejednorodne zaciemnienie ich powierzchni. Obserwacje te

potwierdziły wcześniej uzyskane wyniki badań metalograficznych i elektronowych dotyczące niejednorodnego charakteru budowy wewnętrznej otrzymanych monokryształów. Ustalono orientację krystalograficzną osi otrzymanych monokryształów, tj. [100] i [110].

Przeprowadzono także badanie mechanicznych własności otrzymanych monokryształów. Na powierzchni przygotowanych próbek ze wszystkich obszarów otrzymanych monokryształów wykonano techniką Vickersa pomiary mikrotwardości ( $\mu HV$ ). Z przeprowadzonych pomiarów wynika, że istnieje korelacja mikrotwardości z zawartością niklu w badanych próbkach. Ustalono, że ze wzrostem  $x$  w monokryształach roztworów stałych typu  $Co_{1-x}Ni_xSi_2$  rośnie wartości mikrotwardości  $\mu HV$ . Zmierzone wartości  $\mu HV$  zawierają się w przedziale 5,4 GPa (dla  $CoSi_2$ ) do 8,7 GPa (dla  $Co_{0,50}Ni_{0,50}Si_2$ ). Ze względu na niejednorodność badanych monokryształów stwierdzono, że mikrotwardość zmienia się w zależności od miejsca pobrania próbek do badań. Z przeprowadzonych badań wynika, że nikiel powoduje wzrost mikrotwardości otrzymanych monokryształów.

Przeprowadzono pomiary zależności oporności właściwej od temperatury  $\rho(T)$  w przedziale  $(300 \div 4,2)$  K. Stwierdzono, że oporność właściwa  $\rho$  rośnie ze wzrostem zawartości atomów niklu w monokryształach roztworów stałych  $Co_{1-x}Ni_xSi_2$  otrzymanych technikami Bridgmana i Czochralskiego. Dla monokryształów otrzymanych techniką Bridgmana wartości  $\rho$  dla  $T = 300$  K zawierały się w przedziale  $(16,90 \div 21,86) \mu\Omega cm$ , natomiast dla monokryształów otrzymanych techniką Czochralskiego odpowiednio  $\rho$  zawierało się w przedziale  $(16,90 \div 19,33) \mu\Omega cm$ . Podobnie wartości  $\rho$  dla  $T = 4,2$  K zawierały się dla monokryształów otrzymanych techniką Bridgmana w przedziale  $(1,99 \div 2,88) \mu\Omega cm$ , natomiast dla monokryształów otrzymanych techniką Czochralskiego  $\rho$  zawierało się w przedziale  $(1,99 \div 2,72) \mu\Omega cm$ .

Z otrzymanych danych dotyczących oporności właściwej  $\rho(T)$  wynika, że wartości  $RRR$  dla monokryształów  $CoSi_2$  zawierają się w przedziale od 7,1 do około 8,5 i są one porównywalne

z podanymi przez Tsutsumi i in. [12]. Pozostałe wartości  $RRR$  uzyskane dla roztworów stałych  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2$  są pierwszymi danymi w literaturze przedmiotu.

Przeanalizowano zależność  $\rho(T)$  w obszarze liniowym i ustalono temperaturowe współczynniki oporności  $TCR$ . Stwierdzono, że w przypadku monokryształów otrzymanych techniką Bridgmana wartości  $TCR$  zawierają się w przedziale  $(1,08 \div 1,25)10^{-2}K^{-1}$ , natomiast w przypadku monokryształów otrzymanych techniką Czochralskiego odpowiednio w przedziale  $(1,17 \div 1,38)10^{-2}K^{-1}$ . Pokazano, że wartości współczynników  $TCR$  rosną wraz ze wzrostem zawartości niklu w otrzymanych monokryształach roztworów stałych.

Próbki pochodzące z monokryształów otrzymanych techniką Bridgmana i Czochralskiego poddano analizie zależności termosiły od temperatury  $S(T)$  dla zakresu temperaturowego  $(14 \div 300) K$ . Stwierdzono, że wykresy zależności  $S(T)$  posiadają trzy charakterystyczne zakresy przebiegu. Pewne niewielkie zmiany, które wynikają z dokładności pomiarowej w niskich temperaturach zaobserwowano w zakresie temperaturowym  $(14 \div 60) K$ , w zakresie  $(60 \div 150) K$  zależność ma charakter liniowy a powyżej  $150 K$  przebieg jest paraboliczny. Stwierdzono, że najwyższe wartości termosiły  $S$  w temperaturach pokojowych posiadały próbki o maksymalnej zawartości niklu w swoim składzie. Na podkreślenie zasługuje fakt, że najwyższe wartości termosiły  $S = 2,15 \mu V/K$  uzyskano dla próbek pochodzących z monokryształu  $\text{Co}_{0,50}\text{Ni}_{0,50}\text{Si}_2$  otrzymanego techniką Czochralskiego.

Przeprowadzono pomiary ciepła właściwego  $C(T)$  w zakresie temperatur  $(4,2 \div 290) K$ . Analiza wszystkich uzyskanych zależności  $C_p/R(T)$  pozwoliła stwierdzić, że nie występują żadne przejścia fazowe w całym badanym zakresie temperatur. Takie przebiegi  $C_p/R(T)$  pozwalają stwierdzić, że mają one gładki charakter. Pomiary temperaturowe jednoznacznie potwierdzają podstawieniowy charakter monokryształów roztworów stałych  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2$ , gdzie  $x = 0,10; 0,25$  i  $0,50$  otrzymanych techniką Bridgmana i Czochralskiego.



## 19. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że przyjęta w rozprawie teza została w całości udowodniona i zrealizowano wszystkie postawione cele badawcze. Z przeprowadzonych badań wynikają następujące wnioski końcowe:

1. Technikami Bridgmana i Czochralskiego da się otrzymać monokryształy roztworów stałych  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2$  dla  $x = 0,10; 0,25$  i  $0,50$ .
2. Zbadano realną strukturę i skład fazowy otrzymanych monokryształów.
3. Stwierdzono, że monokryształy roztworów stałych  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2$  dla  $x = 0,10; 0,25$  i  $0,50$  krystalizują w strukturze typu *CI*.
4. Ustalono, że mikrotwardość Vickersa ( $\mu\text{HV}$ ) rośnie wraz ze wzrostem zawartości niklu w badanych monokryształach zgodnie z następującym zapisem:  
$$\mu\text{HV}_{\text{CoSi}_2} < \mu\text{HV}_{\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2} < \mu\text{HV}_{\text{NiSi}_2}.$$
5. Przeprowadzono szczegółową analizę zmian zależności  $\rho(T)$  w przedziale  $(300 \div 4,2)$  K. Potwierdzono metaliczny charakter przewodnictwa elektrycznego w otrzymanych monokryształach  $\text{CoSi}_2$  i roztworach stałych typu  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2$  dla  $x = 0,10; 0,25$  i  $0,50$ . Na tej podstawie stwierdzono, że badane próbki charakteryzują się niskimi wartościami oporności właściwej  $\rho_{300}$ .
6. Analiza zmian termosiły w funkcji temperatury  $S(T)$  dla zakresu temperaturowego  $(14 \div 300)$  K badanych monokryształów roztworów stałych  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2$  pokazała, że domieszkowanie  $\text{CoSi}_2$  niklem nie ma istotnego wpływu na charakter zależności  $S(T)$ .
7. Analiza charakteru zmian ciepła właściwego dla roztworów stałych  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2$ , gdzie  $x = 0,10; 0,25$  i  $0,50$  w funkcji temperatury  $C_p/R(T)$  pokazała, że nie występują w badanym zakresie temperaturowym  $(4,2 \div 290)$  K żadne przejścia fazowe.

## 20. Bibliografia

1. J. Czochralski, Z. Phys. Chem., **92**, 219 (1918).
2. P. W. Bridgmana, A. Acad. Arts Sci., **60**, 303 (1925).
3. S. Kyropoulos, Z. Anorg. Chem., **154**, 308 (1926).
4. D. C. Stockbarger, Rev. Sci. Instrum., **7**, 133 (1936).
5. W. G. Pfann, Zone Meeting, John Wiley and Sons, New York, Chapman and Hall, London (1958).
6. T. Kosolapova, G.G. Gwelesiani, D.A. Dvorkna, Vysokotemperaturnye boridy i silitsidy, Kijów (1978) str. 20.
7. A. A. Frolov, R. P. Krencis, T. I. Papushina, W. G. Serebriakova: Vysokotemperaturnye boridy i silitsidy, Eds. T.Ja. Kosolopova, Naukova Dumka, Kiev (1978) str. 32.
8. B. M. Ditchek, J. Cryst. Growth **69**, 207 (1984).
9. P. N. B. Anongba, S. G. Steinemann, Phys. Stat. Sol., **140**, 391 (1993).
10. Z. Wokulski, K. Wokulska, P. Stępniewski, A. Pęciak: Growth and Characterization of CoSi<sub>2</sub> Single Crystals, Intern. Conf. On Solid State Crystals: Materials Science and Applications, 9-13 October 2000, Zakopane, Poland.
11. Z. Wokulski, P. Stępniewski, K. Wokulska, A. Pęciak: Properties of CoSi<sub>2</sub> Single Crystals Prepared by Bridgman Method, VI Polish Conference on Crystals Growth PCCG-VI, 20-23 May 2001, Poznań, Poland.
12. K. Tsutsumi, S. Takayanagi, M. Ishikawa, T. Hirano, J. Phys. Soc. of Japan, **64**, 2237 (1995).
13. V. E. Borisenko, Semiconducting Silicides, Springer-Verlag, Berlin Heidenberg, 2000.
14. Y. Imai, M. Mukaida, T. Tsunoda, Intermetallics **8**, 381 (2000).
15. G. Ottaviani, Metallic Silicides w: L. Miglio, F. d'Heurle, Silicides: Fundamentals and Applications, Proceedings of the 16th Course of the International School of Solid State Physics, Erice, Italy, 5 – 16 June 1999, str. 138.
16. S. P. Murarka, Silicides For VLSI Applications, Academic Press, Inc., London, 1983, str. 163.
17. S. P. Murarka, Metallization Theory and Practice for VLSI and ULSI, Butterworth, Boston, 1993.
18. J. Helbert, Handbook of VLSI mikrolithography, Noyes Publications, USA, 2001.
19. R. T. Tung, F. Schrey, S. M. Yalisove, Appl. Phys. Lett. **55**, 2005 (1989).
20. U. Pohl, Epitaxy of semiconductor, Springer, USA, 2013.
21. L. A. Clevenger and R.W. Mann, Ed. K. Maex, M. Van Rossum, Properties of Metal Silicides, INSPEC, The Institution Of Electrical Engineers, London, 1995, str. 61.

22. B. K. Jain, Digital Electronics - A Modern Approach. Global Vision Publishing House, 2009.
23. J. D. Meindl, "Ultra-large scale integration". IEEE Transactions on Electron Devices, 1984.
24. Z. Zhang, S. L. Zhang, B. Yang, Y. Zhu, S. M. Rossnagel, S. Gaudet, A. J. Kellock, J. Jordan-Sweet, C. Lavoie, Appl. Phys. Lett. **96**, 071915 (2010).
25. J. Fouet, M. Texier, M. -I. Richard, A. Portavoce, D. Mangelinck, C. Guichet, N. Boudet, O. Thomas, Mater. Lett. **116**, 139 (2014).
26. S. L. Chenga, H. Y. Chena, J. Phys. Chem. Solids **69**, 441 (2008).
27. Y. Tsuji, Y. Tsuji, S. Nakamura, S. Noda, Appl. Surf. Sci. **256**, 7118 (2010).
28. H. Lange, Phys. Stat. Sol., **201**, 3 (1997).
29. Y. Wanjun, Z. Chunhiong, Z. Zhongzheng, X. Quan, G. Benhua, Z. Shiyun, Jour. Semiconductors, **34**, 10 (2013).
30. A. N. Christensen, J. Cryst. Growth, **129**, 266 (1993).
31. C. Friedrich, G. Berg, E. Broszeit, C. Berger, Mater.-Wiss. U. Werkstofftechnik **28**, 59 (1997).
32. A. Newman, T. Jewett, S. Sampath, C. Berndt, H. Herman, J. Mater. Res. **13**, 2662 (1998).
33. C. Gras, D. Vrel, E. Gaffet, F. Bernard, J. Alloys Compd. **314**, 2001, s. 240.
34. S. D. Conzone, D. P. Butt, A. H. Bartlett, J. Mater. Sci. **32**, 1997, s. 3369.
35. R. Mévrel, Mater. Sci. Eng. A **120**, 13 (1989).
36. J. G. Gonzalez-Rodriguez, I. Rosales, M. Casales, S. Serna, L. Martinez, Mater. Sci. Eng. A, **371**, 217 (2004).
37. P. L. Tam, Y. Cao, U. Jelvestam, L. Nyborg, Surf. Coat. Technol. **206**, 1160 (2011).
38. R. Mévrel, Mater. Sci. Eng. A **120**, 13 (1989).
39. P. L. Tam, Y. Cao, U. Jelvestam, L. Nyborg, Surf. Coat. Technol. **206**, 1160 (2011).
40. M. G. Mendiratta, J. J. Levandowski, M. Dimiduk, Metall. Trans. A **22**, 1573 (1991).
41. K. S. Kumar, G. Bao, Comp. Sci. Tech. **52**, 127 (1994).
42. C. Hammond, The Basics of Crystallography and Diffraction, Oxford University Press, USA, 2009.
43. Z. Bojarski, M. Gigla, K. Stróż, M. Surowiec, Krystalografia, PWN, Warszawa, 2008, str. 293.
44. J. Ginter, Wstęp do fizyki atomu, cząsteczki i ciała stałego, PWN, Warszawa, 1986, str. 183.
45. E. Vigouroux, Compt. Rend. **121**, 686 (1895).
46. P. Lebeau, Compt. Rend. **132**, 556 (1901).
47. P. Lebeau, Compt. Rend. **135**, 475(1902).
48. K. Lewkonja, Z. Anorg. Allg. Chem. **59**, 327 (1908).

49. T. B. Massalski ed., Binary Alloy Phase Diagrams, The Materials Information Society 1990.
50. K. Ishida, T. Nishizawa, M. E. Schlesinger: J. Phase Equil., **12**, 578 (1991).
51. S. D. Choi , Calphad, **16**, 151 (1992).
52. K. Oikawa, G.W. Qin, O. Kitakami, Y. Shimada, K. Fukamichi and K. Ishida, J. Magnet. Magn. Mater., **239**, 409 (2002).
53. L. Zhang, Y. Du, H. Xu, and Z. Pan, Calphad, **30**, 470 (2006).
54. H. Okamoto, J. Phase Equil. And Diff., **29**, 295 (2008).
55. M. Vigouroux, Compt. Rend., **121**, 636 (1895).
56. M. Okamoto, Jpn. Iron Steel Inst. J., **22**, 869 (1936).
57. I. Gray and G. P. Miller, J. Inst. Met. **93**, 315 (1964).
58. Y. Oya and T. Suzuki, Z. Metallkd. **74**, 21 (1983).
59. S. Lebaili and S. Hamar-Tribault, Z. Metallkd. **75**, 764 (1984).
60. S. Mey, Z. Metallkd. **77**, 805 (1986).
61. P. Nash, A. Nash, Bull. Alloy Phase Diagrams, **8**, (1987).
62. P. Nash and A. Nash: Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys, Ed. P.Nash, Ohio, 1991, str. 299.
63. L. J. Chen, Silicie Technology for Integrated Circuits, The Institution Electrical Engineers, London, 2004, str. 99.
64. T. Tokunaga, K. Nishio, H. Ohtani and M. Hesebe, Calphad **27**, 161 (2003).
65. M. Lindholm, B. Sundman; Metall. Mater. Trans A, **27**, 2897 (1996).
66. P. K. Panday and K. Schubert, J. Less Common Met., **18**, 175 (1969).
67. J. A. Van Beek, P. J. T. L. Oberndorff, A. A. Kodentsov, and F. J. J. van Loo, J. Alloys Compd., **297**, 137 (2000).
68. K. P.Gupta, J Phase Equilib. Diff., **30**, 64 (2009).
69. J. Żmija, Podstawy Teorii Wzrostu Monokryształów, PWN, Warszawa, 1987.
70. E. Fraś, Krystalizacja metali, WNT, Warszawa, 2003, str. 114.
71. J. A. Burton, R. C. Prim, W. P. Slichter, J. Chem. Phys., **21**, 1987 (1953).
72. E. Fraś, Krystalizacja metali i stopów, PWN, Warszawa, 1992, str. 89
73. W.G. Phann, Zone Melting, John Wiley, New York, 2 nd.edition, 1966.
74. J. Derby, A. Yeckel, Handbook of Crystal Growth, Oxford, 2015, str. 793.
75. A. Majchrowski, T. Łukasiewicz i J. Żmija, Materiały z Konferencji Naukowej JURATA83, Komunikaty. Warszawa, 1984, str. 70.
76. T. Łukasiewicz, Z. Łuczyński i J. Kisielewski, Materiały Elektroniczne, **22**, 10 (1994).
77. T. Łukasiewicz, Materiały z Konferencji Naukowej JURATA83, Referaty, Warszawa, 1984, str. 177.
78. K. Grasz, Materiały Elektroniczne, **22**, 49 (1994).

79. R. G. Rhodes, Imperfections and Active Centers In Semiconductors, New York, 1964, str. 125.
80. J. Żmija, Otrzymywanie monokryształów, PWN, Warszawa, 1988.
81. A. Van der Hart, W. Uelhoff, J. Cryst. Growth, **51**, 251 (1981).
82. J. Friedrich, W. Ammon, G. Muller, Handbook of Crystal Growth, 2015, str. 45.
83. W. Su, R. Zuo, K. Mazaev, V. Kalaev, J. Cryst. Growth, **312**, 495 (2010).
84. A. Bielański, "Podstawy chemii nieorganicznej 2", PWN, Warszawa, 2010, str. 720.
85. A. Bielański, "Podstawy chemii nieorganicznej 2", PWN, Warszawa, 2010, str. 917.
86. J. Ciba, J. Trojanowska, M. Zołotajkin „Mała encyklopedia pierwiastków”, WNT, Warszawa, 1996.
87. A. Bielański, "Podstawy chemii nieorganicznej 2", PWN, Warszawa, 2010, str. 938.
88. S. Prowans, Struktura stopów, PWN, Warszawa, 2000, str. 73.
89. T. Bieszczad, M. Boczar, D. Góralczyk, Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej, wyd. Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków, 1995.
90. W. Gurdziel, Z. Wokulski, G. Dercz, J. Krawczyk, Solid State Phenomena, **186**, 86 (2012).
91. K. Szostek, W. Gurdziel, Z. Wokulski, Archives of Metallurgy and Materials, **53**, 3 (2008).
92. W. Gurdziel, Z. Wokulski, K. Szostek, J. Krawczyk, P. Stępniewski, Solid State Phenomena, **130**, 83 (2007).
93. Z. Wokulski, W. Gurdziel, P. Stępniewski: „Preparation, microstructure and properties of  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2$  single crystals”, International Conference for Students and Young Scientists in Theoretical and Experimental Physics – EUREKA 2005, 24 – 26 May 2005, Lviv, Ukraine.
94. Z. Wokulski, W. Gurdziel, J. Krawczyk, K. Szostek, Solid State Phenomena, **130**, 233 (2007).
95. L. Ristic, Sensor Technology and Devices, Artech House, Boston, 1994.
96. Z. Bojarski, E. Łągiewka, Rentgenowska analiza strukturalna, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice, 1995, str. 25.
97. E. Łągiewka, Podstawy dyfrakcji promieni rentgenowskich, elektronów i neutronów, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice, 2015, str. 48.
98. B. D. Callity, Podstawy dyfrakcji promieni rentgenowskich, PWN, Warszawa, 1964, str. 190.
99. PN-EN ISO 6507-1:1999 – Metale - Pomiar twardości sposobem Vickersa.: Metoda badania.
100. Grafika na podstawie Vickers-path-2.svg zgodnie z licencją Wikipedia CC BY-SA 3.0.
101. C. Sułkowski, T. Klimczuk, R.J. Cava, K. Rogacki, Phys. Rev. B, **76**, 060501 (2007).
102. K. Oganisian, K. Rogacki, C. Sułkowski, N. D. Zhigadlo, S. Katrych, J. Karpiński, Acta Phys. Pol. A, **114**, 191 (2008).
103. D. Włosewicz, T. Plackowski, K. Rogacki, Cryogenic, **32**, 265 (1992).

104. A. Barbacki, Mikroskopia elektronowa, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań, 2003.
105. S. P. Murarka, Silicides for VLSI applications, Academic Press, Orlando, 1983, str. 48.
106. Z. Bojarski, E. Łągiewka, Rentgenowska analiza strukturalna, Wydawnictwo Uniwersytet Śląski, Katowice, 1995, str. 127.
107. C. Boyrskaya, Deformirovane kristalov pri ispytaniyakh na mikrotverdost, Kijów, 1972.
108. H. Chandler, Hardness Testing Second Edition, ASM International, 51-66, (1999).
109. G. W. Samsonow, Związki trudno topliwe, Izd. Metallurgiya, Moskwa, 1976.
110. S. P. Murarka, Silicides for VLSI applications, Academic Press, London, 1983, str. 67.
111. K. Maex, M. van Rossum, Properties of Metal Silicides, Inspec, Leuren, 1995.
112. L. Bing-Zong, P. Liu, G. B. Jiang, W. N. Huang, X. Lu, R. G. Aitken, K. Daneshvar, M. Puzerewski i G. Singco, J. Appl. Phys., **70**, 5427 (1991).
113. A. Zichichi ed., Silicides: Fundamentals and Applications, World Scientific, London, 2000, str. 138
114. S. Zhu, R. L. Van Meirhaeghe, S. Forment, R. Guo-Ping, Q. Xin-Ping, L. Bing-Zong, Solid State Electron., **48**, 1205 (2004).
115. H. Ibach, H. Lüth, Fizyka ciała stałego, wyd. PWN, Warszawa 1996, str. 241.
116. G. C. F. Newcombe and G. G. Lanzarich, Phys. Rev. B, **37**, 10619 (1988).
117. T. Hirano, M. Kaise, J. Appl. Phys., **68**, 627 (1990).
118. J. Kudrovsky, N. E. Christensen, Solid State Commun., **78**, 153 (1991).
119. A. Jacquot, G. Chen, H. Scherrer, A. Dauscher, B. Lenoir, Sensors and Actuators A, **116**, 501 (2004).
120. A. Królicka, A. Hruban, A. Mirowska, Mater. Elektroniczne, **40**, 19 (2012).
121. M. I. Fedorov, G. N. Isachenko, Jap. J. Appl. Phys., **54**, 07JA05-1 (2015).
122. J. E. Callanan, R. D. Weir, E. F. Westrum, Jr., Pure & Appl. Chem., **69**, 2289 (1997).